



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

OPTIMIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SILANO SOBRE SUPERFICIES DE ACERO ELECTROZINCADO EXENTAS DE CROMO PARA LA MEJORA DE UNIONES ADHESIVAS ANAERÓBICAS

Autora

Mariola Pantoja Ruiz

Directores

Dr. Miguel Ángel Martínez Casanova

Dra. Juana Abenójar Buendía

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

Leganés, 8 Abril de 2011

TESIS DOCTORAL

OPTIMIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SILANO SOBRE SUPERFICIES DE ACERO ELECTROZINCADO EXENTAS DE CROMO PARA LA MEJORA DE UNIONES ADHESIVAS ANAERÓBICAS

Autora: Mariola Pantoja Ruiz

Directores: Dr. Miguel Ángel Martínez Casanova

Dra. Juana Abenójar Buendía

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, 8 Abril de 2011

A mis padres y hermanos

A Reyes

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, Miguel Ángel y Juani, la oportunidad que me dieron de realizar esta tesis, así como el apoyo y confianza que han mostrado en el trabajo que he realizado durante estos años.

A todos los que formáis parte del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, y con los que en algún momento he coincidido. Gracias por vuestra colaboración y sugerencias.

A mis dos grandes amigas, Mariu y Patricia, con las que he compartido tantos momentos a lo largo de estos años. Son muchísimas las cosas que os tengo que agradecer, pero sobre todo gracias por vuestra amistad. Sotomay, muchísimas gracias por lo mucho que me has ayudado, en especial estos últimos meses, siempre animándome y haciendo todo más fácil. Muchísimas gracias.

A vosotros, con los que comparto la hora de las comidas, gracias por vuestra ayuda y amistad. Espero seguir disfrutando, ahora con más tranquilidad, de todos esos momentos.

A todos mis compañeros del grupo de Comportamiento en Servicio, a los que estáis y a los que estuvisteis, con los que he compartido el día a día y siempre habéis encontrado palabras de ánimo y tiempo para ayudarme. Y en especial, a una de las personas que más me ha ayudado, una vez más gracias por tu dedicación y apoyo.

Y como no, a todos los que de una forma u otra habéis estado a mi lado durante todo este tiempo.

Al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Pontificia de Comillas, por todos los medios proporcionados para la realización de este trabajo, así como a los que allí trabajáis y con los que he compartido muchos momentos, en especial, a Juan Carlos del Real, por el tiempo dedicado y el interés y ayuda prestada, imprescindibles para la realización de este proyecto.

Al profesor Antonio Criado y a aquellos con los que he coincidido en su laboratorio. Gracias por prestarme vuestra ayuda siempre que lo he necesitado, haciendo que todo parezca mucho más sencillo y divertido.

Al C.A.I. de Resonancia Magnética y Nuclear de la Universidad Complutense de Madrid, por su ayuda en la caracterización de las disoluciones.

A Henkel Adhesivos y Tecnologías por el material suministrado.

A Eva Paz, Julián Narbón y Miguel Berzal, así como a la Universidad Politécnica de Madrid, por prestarme los medios necesarios para la realización de los ensayos de torsión.

A mis amigas de Illescas y a las de la universidad, por su amistad y los momentos compartidos durante todos estos años.

Y en especial, a mis padres, a mis hermanos, Alberto y Daniel, y a Reyes por haberme querido y apoyado siempre. Gracias por estar a mi lado... Gracias por el cariño incondicional... Gracias por todo...

Gracias a todos

ÍNDICE

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	1
1.1. ANTECEDENTES	3
1.2. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN DE LA TESIS	6
1.3. REFERENCIAS.....	7
CAPÍTULO II: INTRODUCCIÓN	9
2.1. ADHESIVOS ANAERÓBICOS.....	11
2.1.1. Introducción. Adhesivos y uniones adhesivas	11
2.1.2. Composición de los adhesivos anaeróbicos.....	14
2.1.3. Mecanismo de curado de los adhesivos anaeróbicos.....	20
2.1.4. Elementos roscados y de retención.....	21
2.2. ENSAYOS MECÁNICOS PARA UNIONES ADHESIVAS.....	24
2.2.1. Introducción	24
2.2.2. Diseño de la unión adhesiva y selección de ensayos mecánicos	24
2.3. DURABILIDAD DE LAS UNIONES ADHESIVAS	26
2.3.1. Introducción	26
2.3.2. Efecto de la temperatura en la durabilidad de las uniones.....	27
2.3.3. Efecto de la humedad en la durabilidad de las uniones	28
2.4. RECUBRIMIENTOS PARA ADHERENTES METÁLICOS	29
2.4.1. Introducción	29
2.4.2. Principales recubrimientos base zinc para acero	31
2.4.3. Pasivado. Problemática de los recubrimientos con Cr (VI).....	36
2.5. ALTERNATIVAS A LOS ACABADOS CON Cr (VI).....	42
2.5.1. Pretratamientos superficiales de fosfatado.....	42
2.5.2. Sustitución de los cromatados por tratamientos con tierras raras	42
2.5.3. Recubrimientos basados en el empleo de agentes de enlace	43
2.6. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MEDIANTE AGENTES DE ACOPLAMIENTO SILANO	44
2.6.1. Introducción	44
2.6.2. Influencia del adherente.....	49
2.7. REFERENCIAS.....	52

CAPÍTULO III: MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	63
3.1. MATERIALES	65
3.1.1. Adherentes	65
3.1.2. Adhesivos	69
3.1.3. Silanos	71
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISTINTAS DISOLUCIONES DE SILANO	72
3.2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	75
3.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹ H RMN).....	76
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE SILANO SOBRE ACERO ELECTROZINCADO	76
3.3.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Especular (FTIR-RA)	79
3.3.2. Determinación de la energía superficial mediante medidas de ángulo de contacto.....	79
3.3.3. Estudio morfológico y composicional de las superficies mediante MEB... ..	80
3.3.4. Comportamiento frente a la corrosión. Ensayos electroquímicos de polarización.....	81
3.3.5. Ensayos en cámara de niebla salina (CNS).....	81
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS.....	82
3.4.1. Ensayos mecánicos	82
3.4.2. Análisis del modo de fallo de las uniones adhesivas	88
3.5. REFERENCIAS	89
CAPÍTULO IV: EMPLEO DEL γ-METACRILOXIPROPILTRIMETOXISILANO (MPS) COMO PROMOTOR DE LA ADHESIÓN SOBRE ADHERENTES ELECTROZINCADOS EXENTOS DE CROMO	93
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS A PARTIR DEL MPS	99
4.1.1. Estudio del efecto del pH mediante FTIR-ATR	99
4.1.2. Estudio del efecto del pH mediante ¹ H RMN	109
4.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS DE MPS EN BASE ACUOSA SOBRE ACERO ELECTROZINCADO	128
4.2.1. Caracterización superficial de las películas de silano mediante FTIR-RA .	128
4.2.2. Caracterización superficial de las películas de silano mediante MEB.....	139

4.2.3. Determinación de la energía superficial.....	145
4.2.4. Comportamiento frente a la corrosión	154
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYOS MECÁNICOS	158
4.4. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DE UNIONES ADHESIVAS TRAS SU EXPOSICIÓN EN AMBIENTES CON ALTA HUMEDAD Y TEMPERATURA.....	169
4.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA DISOLUCIÓN ETANOL/AGUA DE MPS.....	175
4.5.1. Estudio del efecto de la relación etanol/agua mediante FTIR-ATR	175
4.5.2. Estudio del efecto de la relación etanol/agua mediante ¹ H RMN	178
4.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS DE MPS EN BASE ETANOL/AGUA SOBRE ACERO ELECTROZINCADO.	184
4.6.1. Caracterización superficial de las películas de silano mediante FTIR-RA..	184
4.6.2. Caracterización superficial de las películas de silano mediante MEB	186
4.6.3. Determinación de la energía superficial.....	189
4.6.4. Comportamiento frente a la corrosión	197
4.7. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYOS MECÁNICOS	198
4.8. CONCLUSIONES.....	202
4.9. REFERENCIAS	205
CAPÍTULO V: EFECTO DE LA ADICIÓN DE TETRAETOXISILANO (TEOS) A LA DISOLUCIÓN DE MPS.....	213
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE TEOS Y MPS/TEOS	217
5.1.1. Estudio del efecto de la adición de TEOS sobre la hidrólisis del MPS mediante FTIR-ATR.....	217
5.1.2. Estudio del efecto de la adición de TEOS sobre la hidrólisis del MPS mediante ¹ H RMN.....	221
5.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS MPS/TEOS SOBRE ACERO ELECTROZINCADO.....	234
5.2.1. Caracterización superficial de las películas de silano mediante FTIR-RA..	234
5.2.2. Caracterización superficial de las películas de silano mediante MEB	237
5.2.3. Determinación de la energía superficial.....	238

5.2.4. Comportamiento frente a la corrosión.....	242
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYOS MECÁNICOS.....	245
5.4. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DE UNIONES ADHESIVAS TRAS SU EXPOSICIÓN EN AMBIENTES CON ALTA HUMEDAD Y TEMPERATURA	250
5.5. CONCLUSIONES	254
5.6. REFERENCIAS	256
CAPÍTULO VI: EMPLEO DE UN SILANO BIS-SULFURO (DS) Y MPS, MEDIANTE UN PROCESO EN DOS ETAPAS, SOBRE ADHERENTES ELECTROZINCADOS EXENTOS DE CROMO	259
6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES DE SILANO DS	263
6.1.1. Estudio de la hidrólisis de un silano bis-sulfuro (DS) en función de la relación etanol/agua mediante FTIR-ATR.....	263
6.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS DE DS SOBRE ACERO ELECTROZINCADO MEDIANTE EL PROCESO EN DOS ETAPAS	267
6.2.1. Caracterización superficial de las películas de silano mediante FTIR-RA .	267
6.2.2. Caracterización superficial de las películas de silano mediante MEB.....	274
6.2.3. Determinación de la energía superficial.....	277
6.2.4. Comportamiento frente a la corrosión.....	281
6.3. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYOS MECÁNICOS.....	285
6.4. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DE UNIONES ADHESIVAS TRAS SU EXPOSICIÓN EN AMBIENTES CON ALTA HUMEDAD Y TEMPERATURA	291
6.5. CONCLUSIONES	295
6.6. REFERENCIAS	297
CAPÍTULO VII: APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SILANO A UNIONES TORNILLO-TUERCA	301
CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES GENERALES.....	311
CAPÍTULO IX: LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS	317

RESUMEN

En la presente Tesis Doctoral se han desarrollado una serie de recubrimientos silano para la mejora del comportamiento a adhesión de adherentes electrozincados exentos de Cr (VI) cuando van a ser usados en aplicaciones de fijación y retención que requieren el empleo de adhesivos anaeróbicos.

Para ello, lo que se ha hecho, en primer lugar, ha sido caracterizar las disoluciones de cada uno de los silanos seleccionados, para evaluar el efecto de distintas variables (pH, T^a , presencia de disolventes y ratios) sobre los procesos de hidrólisis y condensación que tienen lugar en estas disoluciones, con el fin de establecer aquellas condiciones que a priori pueden ser más adecuadas para su aplicación.

Una vez seleccionadas las disoluciones, se prepararon recubrimientos silano sobre superficies electrozincadas, siendo caracterizados superficialmente mediante espectroscopía infrarroja, medidas de ángulo de contacto, microscopía electrónica de barrido y curvas de polarización para evaluar el efecto del porcentaje de silano, del pH, del tiempo de almacenamiento de la disolución y de la presencia de etanol en la misma, sobre las características de los recubrimientos obtenidos.

Finalmente, se realizaron ensayos de adhesión en uniones adhesivas preparadas a partir de estos adherentes electrozincados silanizados con las disoluciones silano para las distintas condiciones de aplicación de los recubrimientos, con el fin de establecer una relación entre las variables de estudio y la respuesta a adhesión.

En base a los resultados obtenidos, se comprueba como el empleo de recubrimientos silano mejora la respuesta a adhesión de adherentes electrozincados exentos de Cr (VI) unidos por medio de adhesivos anaeróbicos, aunque el recubrimiento silano aplicado y las condiciones de preparación de mismo deben ser elegidas en función de los requerimientos exigidos por la aplicación final a la que se destina cada una de las uniones.

Capítulo I

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Capítulo I:

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

1.1. ANTECEDENTES

Los productos para fijar, sujetar y unir, tuercas, pernos, pasadores, clavijas, grapas, tornillos, arandelas, elementos roscados, etc., son en su mayoría de **acero** y se encuentran en una amplia variedad de artículos que van desde juguetes a ingenios espaciales. La creciente demanda, por parte de muchos sectores industriales, de lograr mayores prestaciones en cuanto a la resistencia a la corrosión, buen comportamiento al desgaste, dureza, así como una elevada durabilidad, hacen necesaria una mejora de los procesos implicados en la seguridad y fiabilidad de estos elementos ensamblados.

La mayor parte de estas fijaciones de acero se recubren para protegerlas contra la corrosión, para mejorar o modificar su apariencia, y/o para alcanzar unas condiciones específicas de lubricación. Una gran variedad de industrias emplean como recubrimientos anticorrosión para estas piezas de acero, **recubrimientos** que basan sus composiciones en el empleo de **zinc** (bien galvanizado en caliente o **electrozincado**) seguido de algún tratamiento posterior de conversión (como fosfatados o cromatados)^{1,2}. En este sentido, los procedimientos de acabado de las fijaciones difieren de una industria a otra pero, en cualquier caso, el sector que marca las tendencias es, sin lugar a dudas, el de la automoción, dado que tiene una demanda anual de centenares de millones de fijaciones diversas; de hecho, las fijaciones son una parte importante del vehículo, y su fiabilidad es clave en la prevención de fallos y en la reducción de costes de fabricación y mantenimiento del mismo.

En los últimos años, el empleo de **uniones adhesivas** ha emergido como una alternativa viable en la sustitución de técnicas y elementos de unión como la soldadura o los remaches. Incluso se utiliza como una alternativa conjunta al empleo de técnicas convencionales de unión, como los tornillos, para mejorar la respuesta mecánica de los mismos, minimizando sus principales causas de fallo. Constituye un recurso para el ahorro de

peso en estructuras debido al potencial de eliminación de concentraciones de esfuerzos que presentan.

Así, la utilización de los adhesivos ha encontrado un extenso campo de aplicaciones en distintos sectores industriales, tales como el aeroespacial, automoción, electrónica, construcción naval y construcción civil^{3,4}.

Es necesario tener en cuenta que cada adhesivo tiene un ámbito determinado de aplicación que depende de sus propiedades mecánicas y químicas. Una familia de adhesivos con un gran potencial de aplicación son los **adhesivos anaeróbicos**^{5,6}, que han sido empleados durante años en elementos de máquinas, y desde hace unas décadas se han empezado a aplicar masivamente en motores, cajas de cambio, sistemas de transmisión, etc.

Estos adhesivos presentan algunas características que les hacen especialmente útiles en la unión de materiales metálicos. Su elevada velocidad de curado, su capacidad de curado a temperatura ambiente, su buena resistencia a altas temperaturas, su carácter sellador y su capacidad de producir uniones satisfactorias en superficies sin necesidad de un acabado superficial excepcional⁷, hacen que puedan ser una solución a muchos procesos de unión. Sin embargo, estos adhesivos han sido poco empleados y estudiados en la unión de estructuras de componentes de acero, como los anteriormente comentados (tornillos, tuercas, pasadores, arandelas...) que cumplan con los requisitos medioambientales que imponen las actuales directivas europeas en cuanto al empleo de recubrimientos exentos de Cr (VI), cuya presencia, hasta el momento, había garantizado el correcto comportamiento de las uniones con adhesivos anaeróbicos. El empleo de este tipo de adhesivos sobre superficies con recubrimientos considerados medioambientalmente aceptables (como por ejemplo, los ya mencionados recubrimientos en base zinc) da lugar a una falta de adherencia que limita la calidad global de la fijación.

Además, y a diferencia de otros adhesivos, como por ejemplo, los epoxis, existen muy pocos estudios sobre el comportamiento de los adhesivos anaeróbicos y su durabilidad en condiciones ambientales de alta temperatura y/o humedad⁸⁻¹⁰. En condiciones adversas, las uniones adhesivas sufren una pérdida considerable de resistencia. Por lo tanto, se impone la necesidad de conseguir mejorar la respuesta de estas uniones adhesivas, tanto en condiciones ambientales normales como en condiciones adversas, cuando estos recubrimientos en base zinc y libres de Cr (VI) son empleados, sin olvidar que para poder conseguirlo es necesario que estos recubrimientos ofrezcan una adecuada resistencia a corrosión.

Numerosos estudios han determinado que una apropiada preparación superficial de los adherentes a unir es uno de los factores más importantes a tener en cuenta para conseguir una adecuada resistencia de la unión adhesiva¹¹. La meta de esta preparación superficial es la de conseguir una fuerte y duradera interfase entre el adhesivo y el adherente, de tal manera que el fallo de la unión adhesiva sea debido a un fallo cohesivo y no adhesivo.

Los tratamientos superficiales aplicados al caso concreto del acero y a cualquier otro metal se clasifican en dos tipos: los pasivos y los activos. Estos tratamientos pueden aplicarse de manera conjunta o no.

Los tratamientos superficiales pasivos no alteran la química de la superficie, solo la limpian de contaminación orgánica y eliminan las capas superficiales débilmente adheridas (mediante el empleo de disolventes orgánicos y tratamientos mecánicos como el chorreado o la abrasión). Por otro lado, los tratamientos superficiales activos sí alteran la química de la superficie. Dentro de este grupo se encuentran los tratamientos químicos (como el tratamiento en medio ácido) y los tratamientos de conversión (fosfatados y cromatados).

El problema es que muchos de estos tratamientos incluyen Cr (VI) en su composición. El uso del Cr (VI) como recubrimiento protector frente a la corrosión (pasivados sobre recubrimientos base zinc y fosfatados) se ha generalizado a pesar de su ya conocido carácter cancerígeno. Además, el Cr (VI) presenta una elevada capacidad de disolución en medios acuosos, lo que facilita su incorporación al suelo, a las plantas y por último a la cadena alimentaria del hombre^{12,13}.

Con el objetivo de minimizar al máximo los posibles problemas ocasionados por el empleo de Cr (VI), tanto en EEUU¹⁴ como en la Unión Europea¹⁵⁻¹⁷, se han elaborado varias normativas medioambientales que obligan a eliminar del Cr (VI) de los tratamientos superficiales.

La eliminación del Cr (VI) implica el desarrollo de alternativas medioambientalmente más aceptables dentro del campo de los tratamientos superficiales para su uso en uniones adhesivas, como pueden ser los tratamientos sol-gel^{18,19}.

Entre los tratamientos sol-gel hay que destacar los tratamientos con **agentes de acoplamiento silano**²⁰⁻²². La aplicación de los silanos para mejorar la adhesión en el pegado de adherentes metálicos (principalmente aluminio, aunque también existen estudios sobre zinc) bajo condiciones adversas de humedad y temperatura, es una de las áreas de

investigación más activas en los últimos tiempos en el campo de los tratamientos superficiales aplicados a uniones adhesivas²³⁻²⁵.

Por todo ello, en esta Tesis se pretende estudiar el comportamiento de adhesivos anaeróbicos sobre adherentes electrozincados libres de cromo, empleando agentes de acoplamiento silano como promotores de la adhesión, e intentado alcanzar un compromiso entre adhesión y resistencia a corrosión.

1.2. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN DE LA TESIS

El **objetivo principal** de la Tesis Doctoral es incrementar la adherencia entre adhesivos anaeróbicos comerciales y recubrimientos electrozincados exentos de cromo, para su posible aplicación en la industria del automóvil, electrónica, mobiliario, etc. de modo que se garanticen los exigentes valores de calidad que está demandando actualmente el mercado. No solo debe obtenerse una mejor adhesión entre adhesivo y adherente, sino también mejores propiedades mecánicas y durabilidad a largo plazo en la retención, fijación y sellado de uniones; sin olvidar que la consecución de este objetivo implica conseguir una mejora de la resistencia a corrosión de estos recubrimientos. Para ello, se pretende mejorar el rendimiento del adhesivo en estas superficies electrozincadas mediante el empleo de tratamientos superficiales con silano, previo al proceso de aplicación del adhesivo.

Para la consecución de este objetivo principal, se plantearon una serie de **objetivos parciales** de acuerdo con cada uno de los pasos seguidos para la realización de este trabajo:

1. Optimizar los tiempos de hidrólisis para la aplicación de cada una de las disoluciones de silano sobre el acero electrozincado en función del pH de la disolución y/o del ratio etanol/agua.
2. Caracterizar y optimizar los recubrimientos silano preparados para poder comprender los factores que influyen y como lo hacen en la promoción de la adhesión por parte de estos recubrimientos, cumpliendo con las especificaciones de las legislaciones medioambientales (en cuanto a la eliminación de elementos tóxicos de los procesos industriales) obteniendo el máximo rendimiento con el adhesivo.
3. Evaluar el comportamiento mecánico del adhesivo anaeróbico sobre los recubrimientos silano estudiados tanto bajo condiciones ambientales normales (25 °C y 30% HR) como adversas (60 °C y 95% HR).

1.3. REFERENCIAS

- ¹ J.F. Watts, J.E. Castle, T.J. Hall. The effect of water on the failure mechanism of adhesive joints. *Journal of Materials Science Letters* **7** (1988) 176-178
- ² X.G. Zhang. *Corrosion and electrochemistry of zinc*. Plenum Press. New York and London (1996)
- ³ T. Amano, Y. Okuri, K. Wakabayashi, Y. Ohashi. The history and the future technological trend of adhesives and sealants for automotive manufacturing. *Conference Proceedings from FEICA World Adhesives Conference & Expo, Barcelona* (2000) 400-414
- ⁴ E.M. Knox, M.J. Cowling. Durability aspects of adhesively bonded thick adherent lap shear joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **20** (2000) 323-331
- ⁵ Loctite Worldwide Design Handbook. 2ª Edición Español. Loctite. Munich (1998)
- ⁶ A.J. Kinloch. *Adhesion and adhesives: Science and Technology*. Chapman and Hall. Londres (1987)
- ⁷ J. Rodríguez, L. Castro, J.C. del Real. *Procesos industriales para materiales no metálicos*. 2ª Edición. Editorial Vision Net. Madrid (2006)
- ⁸ A.D. Crocombe. Durability modelling concepts and tools for the cohesive environmental degradation of bonded structures. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **17** (1997) 229-238
- ⁹ E.M. Petrie. *Handbook of adhesives and sealants*. McGraw-Hill. New York (2000)
- ¹⁰ J.F. Watts, J.E. Castle, T.J. Hall. The effect of water on the failure mechanism of adhesive joints. *Journal of Materials Science Letters* **7** (1988) 176-178
- ¹¹ R.F. Wegman. *Surface preparation techniques for adhesive bonding*. Noyes Publications. New Jersey (1989)
- ¹² *Toxicological Review of Hexavalent Chromium*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. Washington DC, (1998)
- ¹³ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). *Pocket Guide to Chemical Hazards*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. Cincinnati (1997)

- ¹⁴ Federal Water Pollution Control Act. U.S. Environmental Protection Agency (2002)
- ¹⁵ Directiva 2000/53/EC. Vehículos al final de su vida útil. DOCE Serie L, n° 269 (2000)
- ¹⁶ Directiva 2002/96/CE, Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) DOCE Serie L, n° 037 (2003)
- ¹⁷ Directiva 2002/95/CE, Restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos DOCE Serie L, n° 037 (2003)
- ¹⁸ K.Y. Blohowiak, R.A. Anderson, J.W. Grob. The influence of chemical and mechanical factor on Sol-Gel Surface treatments in metal bonded structures. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **19** (1999) 193-198
- ¹⁹ W. de Piero, J.J. Mazza, G.B. Gaskin, K. Blohowiak. Sol-gels as alternative adhesion promoters for low VOC, nonchromated adhesive and sealant applications. Silanes and other coupling agents, K.L. Mittal (Ed.) VSP, Utrecht **2** (2000) 209-223
- ²⁰ E.P. Plueddemann. Silane coupling agents. Plenum Press, New York (1991)
- ²¹ K.L. Mittal. Silanes and other coupling agents. VSP, Utrecht (1992)
- ²² K.L. Mittal. Silanes and other coupling agents. Vol.2 VSP, Utrecht (2000)
- ²³ R.P. Digby, S.J. Shaw. The international collaborative programme on organosilane coupling agents: an introduction. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **18** (1998) 261-264
- ²⁴ B.B. Johnsen, K. Olafsen, A. Stori, K. Vinje. Silanisation of adhesively bonded aluminium alloy AA6060 with γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane. I. Durability investigation. *Journal of Adhesion Science and Technology* **16** (2002) 1931-1948
- ²⁵ M.L. Abel, R.D. Arlington, R.P. Digby, N. Porrit, S.J. Shaw, J.F. Watts. Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **26** (2006) 2-15

Capítulo II

INTRODUCCIÓN

Capítulo II:

INTRODUCCIÓN

2.1. ADHESIVOS ANAERÓBICOS

2.1.1. INTRODUCCIÓN. ADHESIVOS Y UNIONES ADHESIVAS

El empleo de adhesivos se remonta a los comienzos del hombre en la tierra, mientras que su producción a escala industrial empezó hace unos 300 años^{1,2}. Su uso masivo comenzó en 1840 con la primera emisión de los sellos de correos. El nacimiento de los adhesivos estructurales modernos data de 1910, con la introducción de las resinas fenol-formaldehído. En la Tabla 2.1 se resume el desarrollo histórico de los adhesivos estructurales, con las fechas aproximadas durante las cuales cada adhesivo estuvo disponible comercialmente.

Tabla 2.1. Desarrollo histórico de los adhesivos^{1,3}

Fecha aproximada de disponibilidad comercial de los adhesivos	Tipo de adhesivo
1910	Fenol-formaldehído
1930	Urea-formaldehído
1940	Epoxy
1950	Anaeróbico Cianoacrilato
1960	Adhesivos reforzados con caucho
1980	Poliuretanos

El interés por los adhesivos estructurales comenzó en los años 40, cuando los adhesivos fenólicos con alta resistencia estuvieron disponibles en el mercado⁴. Esto llevó al comienzo de la sustitución de los métodos convencionales de unión por el empleo de adhesivos estructurales en industrias como la automoción, construcción, electrónica, etc.

Actualmente, las uniones adhesivas estructurales están ganando cada vez más campos de aplicación en el sector industrial como sustitutos de uniones mecánicas o soldadas, debido a que el empleo de adhesivos en la unión de metales tiene una serie de ventajas comparado con los métodos convencionales^{1,5}. Estas ventajas se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Mayor eficacia y flexibilidad en los procesos productivos, lo que trae asociado una reducción en los tiempos de fabricación de las uniones, mejorando así la competitividad de las empresas que apuesten por esta tecnología.
- El metal base no se ve afectado microestructuralmente y, por tanto, tampoco en sus propiedades mecánicas.
- Son especialmente adecuados para la unión entre materiales diferentes, previniendo posibles problemas de corrosión galvánica. Con el empleo de adhesivos se consiguen uniones más resistentes electroquímicamente que la unión soldada (evitando en estas regiones y zonas próximas problemas de corrosión).
- Proporcionan aislamiento térmico y eléctrico.
- No genera distorsión ni deformaciones, asegurando la integridad de los distintos componentes.
- Permite una mejor resistencia al impacto y absorción de vibraciones.
- Proporcionan una distribución casi homogénea de tensiones, a diferencia de lo que ocurre en los montajes convencionales (Figura 2.1).
- Su aplicación es rápida, económica y no requiere una alta capacitación técnica para su uso, comparada con la soldadura.
- Permiten reducir costes en fabricación, puesto que son procesos más versátiles a largo plazo.

Aunque los adhesivos ofrecen un gran número de ventajas, también presentan una serie de limitaciones que deben ser tenidas en cuenta a la hora de seleccionar un adhesivo para una aplicación determinada^{1,5}. A continuación, se resumen estas desventajas:

- La unión debe ser diseñada para eliminar tensiones no deseables como pelado y desgarro.
- Requiere una cuidadosa y adecuada preparación superficial.

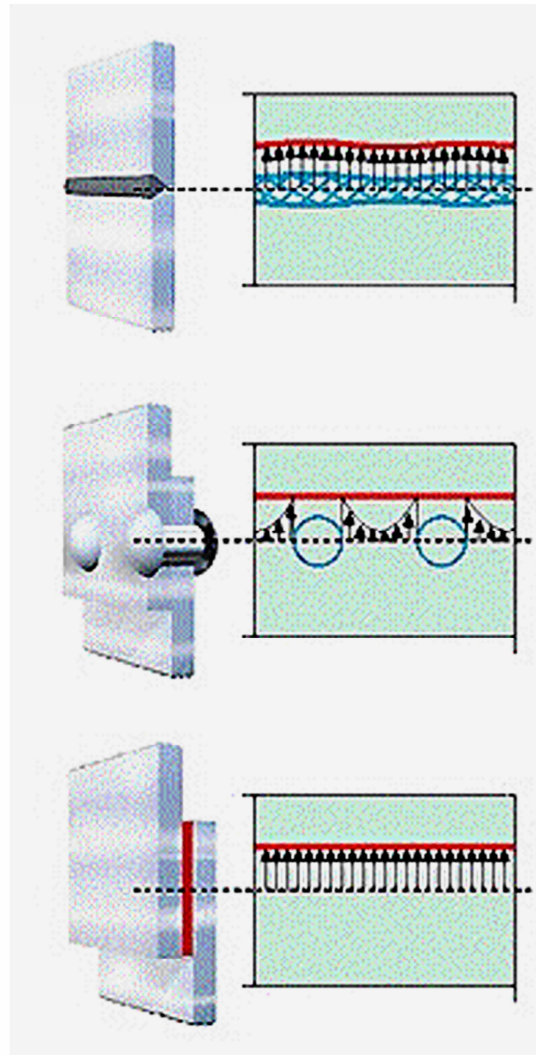


Figura 2.1. Distribución de tensiones en montajes soldados, remachados y adheridos⁶

- Ausencia de métodos de inspección no destructivos, fáciles y rápidos para asegurar la integridad de la unión adhesiva.
- Limitada resistencia a alta temperatura.

Sin embargo, la mayor limitación de la aplicación de las uniones adhesivas estructurales es la incertidumbre actual que se tiene con relación a su degradación, particularmente en contacto con la humedad, puesto que tanto la humedad del medio como el nivel de esfuerzos mecánicos aplicados en la unión reducen las propiedades mecánicas no sólo del adhesivo sino también de la interfase. Esto será explicado con más detalle en el apartado 2.3.

Centrándose en el caso concreto de los adhesivos anaeróbicos, estos se pueden definir como una extensa familia de adhesivos acrílicos, destinados a la unión de adherentes

metálicos rígidos de uniones con muy pequeña holgura, donde la presencia de oxígeno es mínima, lo que favorece su curado.

Una vez curados, los adhesivos anaeróbicos presentan una serie de ventajas frente a otros sistemas de retención y fijación de uniones adhesivas:

- Muy buena resistencia a cortadura.
- Buena resistencia en un rango amplio de temperatura (entre -55 y 230° C).
- No se precisa de un mecanizado de precisión en las piezas a unir.
- Efecto sellador con excelente resistencia química.
- Buena resistencia a la vibración bajo cargas dinámicas de compresión.
- Adecuados fundamentalmente para adherentes metálicos.

Las desventajas más importantes son:

- Presentan pobre resistencia a tracción, pelado y desgarro.
- Necesitan activadores sobre adherentes pasivos o no metálicos.
- Exigen bajos espesores de adhesivo para asegurar el correcto curado del adhesivo.

2.1.2. COMPOSICIÓN DE LOS ADHESIVOS ANAERÓBICOS.

Los orígenes de los adhesivos anaeróbicos se remontan a los trabajos de Burnett y Norlander⁷ para General Electric Corporation en los años 40. Con anterioridad a estos trabajos, se sabía que el metacrilato y sus derivados eran capaces de polimerizar en ausencia de oxígeno, no existiendo diferencias importantes entre los monómeros antes y después de hacer pasar oxígeno a través del mismo. Sin embargo, a finales de los 40, los autores anteriormente citados descubrieron que existía una clase de monómeros que podían ser oxigenados para dar composiciones cuyas propiedades eran totalmente diferentes a las del material previo a dicho paso de oxígeno. Es más, descubrieron que la oxigenación del material monomérico de los ésteres del ácido acrílico (Figura 2.2) daba lugar a una nueva composición, la cual, polimerizaba “inexplicablemente” formando un sólido amorfo por sí solo y con gran rapidez, sin necesidad de emplear catalizadores convencionales, cuando el oxígeno era

excluido de su composición. Así, cuando los monómeros de diacrilato y dimetacrilato (basados en dietilenglicol u homólogos de mayor peso molecular) se calentaban a temperaturas entre 60 y 80 °C durante varias horas mientras se hacía pasar aire, oxígeno u ozono burbujando, se convertían en materiales capaces de polimerizar de forma espontánea a temperatura ambiente, generando polímeros termoestables con propiedades adhesivas. Esta facultad de polimerizar en ausencia de oxígeno fue lo que dio lugar al término “anaeróbico”, activo en ausencia de oxígeno. El principal problema de estos productos era que requerían el burbujeo continuo de aire para permanecer como líquidos sin polimerizar, lo que dificultaba en gran medida su almacenamiento, y en consecuencia su comercialización.

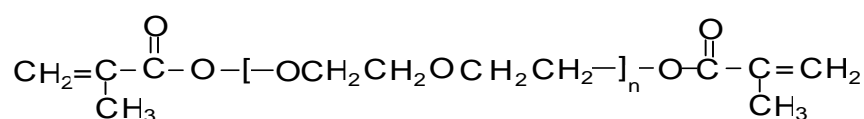


Figura 2.2. Fórmula química general de los ésteres del ácido acrílico

En los años 50, Krieble⁸ consiguió poner solución a este problema proporcionando un método por el cual, a partir de una composición monomérica en estado líquido, podía obtenerse un sólido amorfo, a tiempos de polimerización muy cortos, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas relativamente elevadas, al estar el monómero en ausencia de aire. Al mismo tiempo que en contacto con pequeñas cantidades de aire podía permanecer en estado líquido durante extensos períodos de tiempo al emplear, en ambos casos, hidroperóxido de cumol como catalizador (Figura 2.3), debido a la gran sensibilidad que éste presenta frente a muy pequeñas concentraciones de oxígeno.

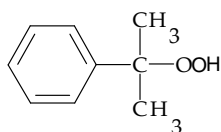


Figura 2.3. Catalizador hidroperóxido de cumol

Este catalizador, por descomposición homolítica (Figura 2.4), da lugar a radicales libres, los cuales reaccionan con los monómeros dando lugar a radicales monoméricos (Figura 2.5), en la etapa denominada de iniciación. Pero esta reacción no tiene lugar si en el medio se encuentran presentes pequeñas cantidades de oxígeno, puesto que este oxígeno reacciona preferentemente con el monómero radical para formar especies inactivas (Figura 2.6).

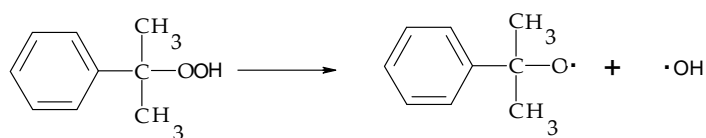


Figura 2.4. Reacción de descomposición homolítica del hidroperóxido de cumol

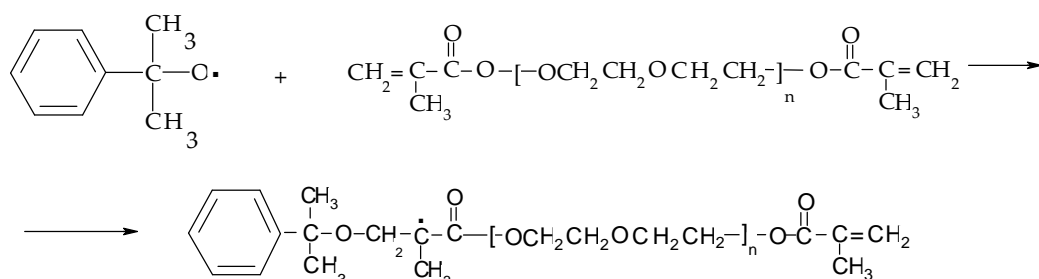


Figura 2.5. Reacción de formación de radicales monoméricos durante la etapa de iniciación

Así, en presencia de oxígeno la mezcla de monómero más catalizador permanece inactiva, puesto que el oxígeno inhibe la polimerización a través de radicales libres al reaccionar con los radicales activos para formar un radical hidroperóxido inactivo antes de que la propagación de la cadena tenga lugar.

Sin embargo, en ausencia de oxígeno, el catalizador inicia la reacción de polimerización del monómero por formación de radicales libres de muy alta estabilidad.

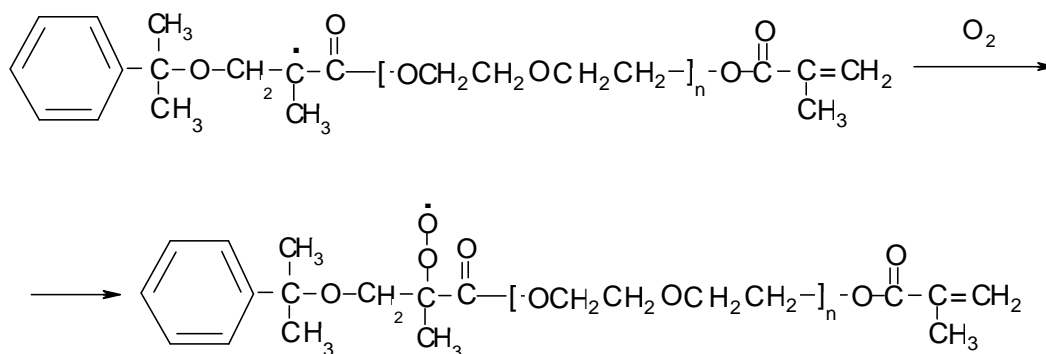


Figura 2.6. Reacción de desactivación del radical monomérico en presencia de oxígeno

Cuando la mezcla de monómero y peróxido se aísla del contacto con oxígeno atmosférico, el oxígeno disuelto en el sistema se consume por los radicales libres generados a partir del hidroperóxido de cumol y la reacción de polimerización tiene lugar. Sin embargo, debido a que la velocidad de formación espontánea de radicales libres es extremadamente baja, el tiempo necesario para completar la polimerización es excesivo. La solución a este problema es sencilla: el hidroperóxido de cumol experimenta con gran facilidad una reacción

rédox en presencia de iones de metales de transición (como el hierro o el cobre), puesto que estos iones reaccionan con él favoreciendo su rápida descomposición y dando lugar a radicales libres en ausencia de oxígeno (Figura 2.7), que como se ha comentado anteriormente son los responsables de iniciar la reacción de polimerización.

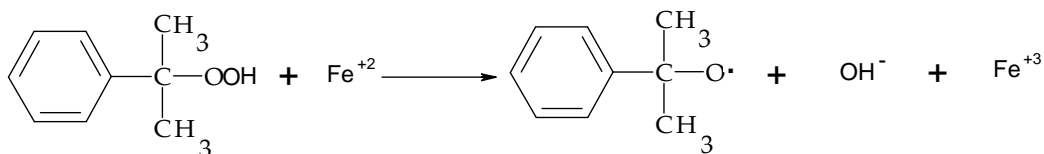


Figura 2.7. Reacción rédox de descomposición del hidropéroxido de cumol en presencia de Fe^{+2}

La formación de radicales libres no solo tiene lugar a partir de la oxidación del hierro sino también a partir de su reducción (Figura 2.8), pero los radicales formados en este caso son menos efectivos para favorecer la etapa de propagación. Sin embargo, esta reducción es crucial para regenerar los cationes a su estado de oxidación más bajo y para mantener la velocidad de iniciación en un nivel alto⁹.

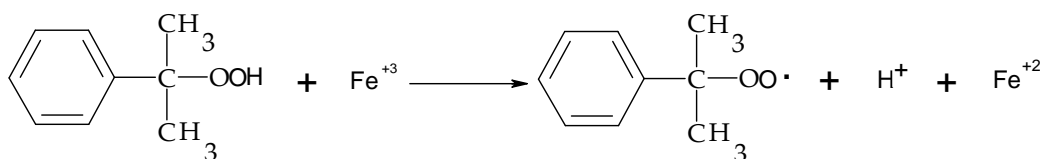


Figura 2.8. Reacción rédox de descomposición del hidropéroxido de cumol en presencia de Fe^{+3}

Por todo lo anteriormente comentado, los adhesivos anaeróbicos se han convertido en los adhesivos ideales para su uso como fijador y retenedor de montajes metálicos, puesto que al ser confinados entre superficies de metales activos (con transiciones rédox), en ausencia de oxígeno, se produce la rápida generación de radicales libres, el oxígeno disuelto es consumido rápidamente por parte de estos radicales y la polimerización tiene lugar a velocidades relativamente aceptables a nivel comercial. Sin embargo, sobre superficies consideradas como inactivas¹⁰, como los recubrimientos de zinc, aceros inoxidable, aceros de alta aleación, cerámicas, cromado... los tiempos de curado son mucho más lentos dado que la concentración de metales activos es muy baja.

Emmons¹¹ y Rich¹², entre otros, mejoraron la respuesta de los adhesivos anaeróbicos por introducción de modificadores en su composición que aceleran la polimerización, entre los que destacan las triálquilaminas; y la adición de pequeñas cantidades de especies orgánicas inhibitoras, las quinonas, que mejoran considerablemente la estabilidad de los productos evitando su polimerización durante su período de almacenaje.

Posteriormente, los esfuerzos se concentraron en aumentar la velocidad de curado y disminuir la dependencia de la composición de la superficie del adherente. La investigación se encamina entonces hacia la identificación de nuevos aceleradores que inicien la descomposición heterolítica del iniciador hidroperóxido, mucho más sensible a la presencia de niveles extremadamente bajos de metales de transición. De esta manera, una nueva tecnología de aceleración, basada en la sacarina (sulfamida o-benzoica) y las dialquiarilaminas, es incorporada a los productos anaeróbicos, consiguiendo mayores incrementos de la velocidad de curado sobre todas las superficies, sin producir ningún efecto negativo sobre la estabilidad del producto. Aunque las diferencias entre el curado sobre superficies activas e inactivas siguen siendo apreciables, se han conseguido reducir los tiempos de curado sobre estas últimas, de manera que son aceptables desde un punto de vista práctico¹³.

A principios de los años 70, se produjo un giro en la química de los adhesivos anaeróbicos desarrollándose adhesivos más estables y con mayores velocidades de curado. Se observó como la desestabilización de estos adhesivos era debida a la presencia de pequeñas cantidades de metales de transición en su composición, problema solucionado con la incorporación de agentes quelatantes que complejaban a dichos iones metálicos, permitiendo la incorporación de nuevos sistemas aceleradores basados en las hidrazidas, anteriormente descartadas por su efecto desestabilizador en presencia de iones metálicos. El empleo de estos aceleradores, combinados con los ya empleados anteriormente, daba lugar a composiciones anaeróbicas que curaban más rápido, incluso sobre superficies consideradas inactivas.

Para la obtención de adhesivos anaeróbicos estructurales, se recurrió a combinar químicamente prepolímeros rígidos y flexibles. Las primeras composiciones preparadas de esta manera emplearon prepolímeros de metacrilato de uretano como resultado de la reacción de dioles con diisocianato. Los polímeros de metacrilato así obtenidos dieron lugar a una nueva familia de adhesivos estructurales con excelentes propiedades adhesivas. Por variación de la naturaleza del esqueleto del adhesivo y los diluyentes se obtuvieron tres tipos básicos de adhesivos anaeróbicos:

1. Adhesivos de uso general, con un balance excelente entre velocidad de curado y propiedades mecánicas.
2. Adhesivos de alto rendimiento, de excelentes propiedades mecánicas pero curado lento.

3. Adhesivos de curado ultra rápido, con velocidades de curado máximas pero peor rendimiento mecánico.

Con todo lo anterior, los adhesivos anaeróbicos actuales además de contener monómeros metacrilato contienen en su composición entre otros^{14,15}:

1. Reactivos para el curado: iniciadores de la polimerización vía radicalica en base a hidroperóxidos. Aceleradores del curado (normalmente aminas). Coaceleradores en base ácidos débiles, como la sacarina. Cuando las superficies a unir son metales activos el propio adherente actúa como iniciador aportando los iones de metales de transición que desencadenan la reacción de iniciación de radicales libres.

2. Estabilizadores: agentes quelatantes de metales activos para evitar que la formación de radicales libres no progrese. El más común es la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético.

3. Inhibidores que reaccionan con los radicales activos generando especies inactivas (el de uso más común es la hidroquinona)

4. Modificadores del rendimiento. Son sustancias que modifican las propiedades físico-químicas del adhesivo antes y después de su curado. Los más empleados son: plastificantes (disminuyen la temperatura de transición vítrea del adhesivo), lubricantes (para aplicaciones especiales en las que se necesita facilitar el montaje antes de su curado, como en el caso de sellado y fijación de roscas), promotores de la adhesión (generan enlaces primarios con el adherente cuando es necesario mejorar la adhesión y la durabilidad de la unión) y estabilizantes (para contribuir al mantenimiento de las propiedades del adhesivo durante su almacenamiento y aplicación, así como el de las uniones bajo condiciones de utilización).

5. Modificadores de la forma: colorantes, pigmentos y/o agentes fluorescentes (que permitan la detección e identificación del adhesivo), cargas, espesantes y/o agentes tixotrópicos (que modifican la viscosidad del adhesivo).

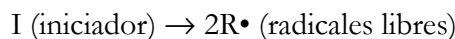
6. Activadores: empleados cuando las superficies de los adherentes metálicos a unir son pasivas, con el objetivo de que suplan la ausencia de iones metálicos desencadenantes de la reacción de polimerización. Se clasifican en activadores orgánicos (dan lugar a velocidades de curado moderadas, generando uniones resistentes), activadores en base a sales de cobre (proporcionan velocidades de curado elevadas pero en detrimento de la

unión adhesiva) y activadores en base a catalizadores químicos (dan lugar a velocidades de curado elevadas).

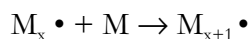
2.1.3. MECANISMO DE CURADO DE LOS ADHESIVOS ANAERÓBICOS

Los adhesivos anaeróbicos, como adhesivos acrílicos que son, curan por **polimerización de adición** mediante radicales libres, tal y como ya se ha comentado. Este tipo de polimerización tiene lugar en tres etapas tal como se muestra a continuación:

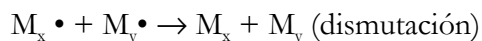
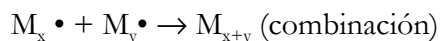
Etapas de iniciación: generación de radicales libres con posterior unión de un radical libre a un doble enlace, dando lugar a la generación de otro radical (radical monomérico).



Etapas de propagación: los radicales libres al ser muy reactivos en presencia de una especie monomérica dan lugar a una reacción en cadena que permite el crecimiento de la misma.



Etapas de terminación: etapa donde desaparecen los radicales



La polimerización comienza con la fase de iniciación, tal y como se ha comentado, mediante la generación de un radical libre, el cual se une a un monómero que contiene un doble enlace dando lugar a un radical monomérico y a la iniciación de una cadena polimérica. A este radical monomérico comienzan a adicionarse monómeros por apertura del doble enlace del grupo metacrilato, en lo que se conoce como etapa de propagación. Este proceso

se repite una y otra vez, deteniéndose cuando un radical libre se une a una de las cadenas o cuando dos cadenas se unen entre sí, en lo que se conoce como etapa de terminación.

La polimerización por adición es significativamente más rápida que la polimerización por condensación que presentan adhesivos como los epoxis y poliuretanos. Tal y como se puede ver en la Figura 2.9, la polimerización por condensación se produce de forma continua a lo largo del tiempo, lo que hace aumentar los tiempos de manipulación de esas uniones adhesivas. Sin embargo, los adhesivos que polimerizan por adición, como los anaeróbicos, presentan curvas de porcentaje de curado del adhesivo caracterizadas por un incremento drástico del porcentaje de curado para cortos tiempos, lo que implica tiempos de manipulación considerablemente cortos. La mayoría de los adhesivos acrílicos presentan en general, tiempos de curado que van desde 2 min. a 1 h. a temperatura ambiente.

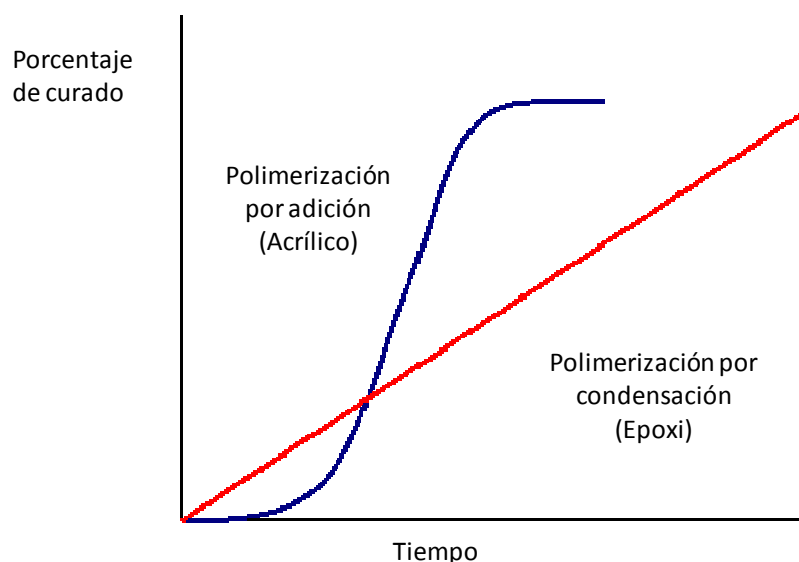


Figura 2.9. Perfil de curado de los mecanismos de polimerización por adición y condensación¹⁴

2.1.4. ELEMENTOS ROSCADOS Y DE RETENCIÓN

Tradicionalmente, los adhesivos anaeróbicos se han usado principalmente en la industria de la ingeniería mecánica enfocada al sellado, fijación y retención de piezas metálicas^{16,17}. Las características únicas de los adhesivos anaeróbicos hacen que estos productos sean ideales para ciertas áreas de aplicación específicas (fijación de roscas, retención de piezas cilíndricas, sellado de bridas, sellado de zonas roscadas, acoplamiento de bridas, impregnación de piezas metálicas para el sellado de porosidades, etc). En la Tabla 2.2

se resumen algunas de las principales aplicaciones de los adhesivos anaeróbicos no enfocadas a la fijación de elementos roscados.

Tabla 2.2. Resumen de aplicaciones de adhesivos anaeróbicos no enfocadas a la fijación de roscas

Tipo de anaeróbico	Aplicaciones
Retenedor	Cojinetes, casquillos, rotor
Sellador	Sellador de tuberías y sistemas hidráulicos
Sellador de bridas	Motores, tuberías, bombas, etc

En las últimas décadas, se han desarrollado nuevas aplicaciones para los adhesivos anaeróbicos, entre las que se encuentran la unión de fibras ópticas, conexiones eléctricas, refuerzo de paneles de plástico^{1, 18, 19}.

Los **elementos roscados** son considerados, hoy en día, una de las piezas desmontables más importantes en construcción, instalación y reparación, por lo que están presentes en todo tipo de maquinaria de gran variedad de industrias. Las principales causas de fallo de estos montajes son la **relajación** y el **autoaflojamiento**.

La relajación de montajes roscados se debe a un cambio permanente de la longitud axial del tornillo. Este cambio de longitud se produce bien, debido a una pérdida de rugosidad de las caras tensionadas (conocido como fenómenos de asentamiento), que se suavizan debido a las tensiones ejercidas entre ambos; o bien, a una deformación permanente de alguno de los adherentes, como consecuencia de la alta presión ejercida sobre el mismo. Esto puede evitarse aumentando el grado de elasticidad de los montajes, de manera que se compensen las tensiones producidas.

Al apretar una tuerca contra un tornillo éste se estira como si se tratase de un muelle, generándose una tensión que tira de la tuerca hacia la cabeza del tornillo, comprimiendo los dos elementos y haciendo que permanezcan sujetos entre sí por rozamiento entre los filetes de ambas roscas. Debido a vibraciones se produce la pérdida de rozamiento entre la tuerca y la cabeza del tornillo, generándose movimientos relativos entre las piezas tensionadas, que hacen que la unión atornillada se autoafloje al perderse la fuerza de precarga que los mantenía unidos.

Los métodos convencionales para la fijación de roscas son (Figura 2.10):

1. Método de asentamiento: ejemplos habituales son el uso de arandelas cónicas de resorte, arandelas dentadas, muelles cóncavos, etc. Con este método se evita la relajación de los montajes roscados, pero no el autoaflojamiento debido a movimientos relativos entre las piezas tensionadas.
2. Dispositivos de prevención del desprendimiento: ejemplos habituales son el uso de tuercas almenadas, tornillos con insertos de metal o plástico en la rosca, etc. Con estos dispositivos se evita que la unión roscada se separe, produciéndose una relajación y autoaflojamiento parcial.
3. Dispositivos para evitar el autoaflojamiento: como son el uso de tornillos y tuercas con dientes de enclavamiento, tornillos de cabeza estriada y adhesivos. Con estos dispositivos se evitan los fenómenos de autoaflojamiento.

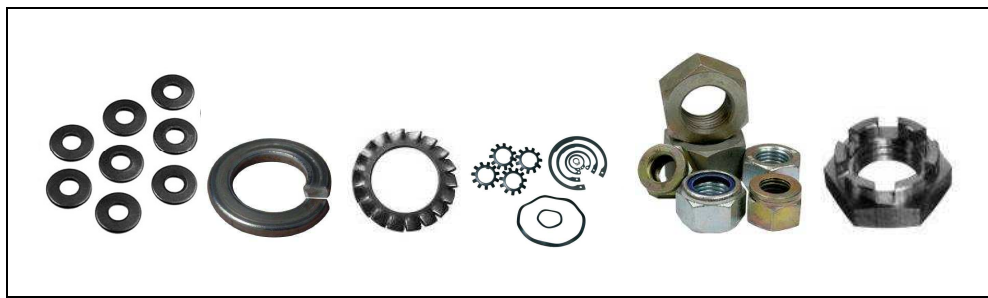


Figura 2.10. Ejemplos de métodos de asentamiento (arandelas cónicas y dentadas) y dispositivos de prevención del desprendimiento (tuercas con insertos y almenadas)

Por otro lado, están los montajes de retención que hacen referencia a todos aquellos conjuntos cilíndricos que se montan insertando una pieza dentro de otra y que están presentes, por ejemplo, en los rodamientos de todo tipo de motores eléctricos (desde automóviles a electrodomésticos), engranajes, rotores, iluminación, señalización vial, etc.

Los adhesivos retenedores y fijadores son ampliamente empleados en la industria para prevenir el autoaflojamiento, la corrosión o la falta de estanqueidad. El uso de adhesivos para este tipo de aplicaciones, está cada vez más extendido. Sin embargo, el rendimiento de estos en determinadas superficies es insuficiente. En consecuencia, se hace necesario un conocimiento de las interacciones que tienen lugar entre los recubrimientos, tratamientos superficiales y los adhesivos, así como de las soluciones posibles para mejorar la adhesión entre ambos. Todo ello, con la finalidad de mejorar el rendimiento y la fiabilidad de estas uniones adhesivas.

2.2. ENSAYOS MECÁNICOS PARA UNIONES ADHESIVAS

2.2.1. INTRODUCCIÓN

Ensayar una unión adhesiva es evaluar las propiedades de un material, ya sean químicas, físicas, mecánicas, térmicas, etc. Por tanto, ensayar mecánicamente una unión consiste en determinar el comportamiento de un material causado por la aplicación de una carga. Cuando se pretende evaluar el comportamiento de los adhesivos mediante ensayos mecánicos, no se suele trabajar con una pieza de adhesivo en masa sino que lo que se ensaya es la unión adhesiva, a diferencia de lo que ocurre cuando se trabaja con metales o polímeros. Por ello, la interpretación de los resultados obtenidos al ensayar una unión adhesiva no resulta fácil, puesto que dicha unión está compuesta por un sistema formado por varios componentes (adhesivo, adherentes, imprimaciones, tratamientos superficiales de los adherentes, capas de oxidación e interfases entre estos componentes). Así pues, los resultados obtenidos no hacen referencia únicamente al adhesivo sino al total de la unión, por lo que cualquier pequeño cambio en alguno de los componentes de la unión afectaría al conjunto de la misma, dando información cuantitativa y cualitativa sobre esta.

2.2.2. DISEÑO DE LA UNIÓN ADHESIVA Y SELECCIÓN DE ENSAYOS MECÁNICOS

A la hora de realizar un ensayo mecánico, no solo es necesario tener en cuenta el tipo de unión a diseñar, sino que el tipo de adhesivo seleccionado y los adherentes van a determinar las condiciones de ensayo y las características del mismo y de dicha unión, en cuanto a tiempo y temperatura de curado, holgura de la unión, carga mínima requerida, etc^{1,10}. Así, en el caso de los adhesivos anaeróbicos, es muy importante tener en cuenta estas consideraciones, puesto que el curado del adhesivo depende en gran medida del tipo de adherente a unir, de las dimensiones de la unión pegada y de la holgura del mismo, como se comentará a continuación y se especificará, en el capítulo III, para el caso concreto de los adhesivos con los que se va a trabajar.

Los principales esfuerzos a los que pueden verse sometidas las uniones adhesivas son los esfuerzos de compresión, cortadura o cizalla, tracción, torsión, pelado y desgarro^{18,20}. Estos aparecen esquematizados en la Figura 2.11. Las uniones adhesivas responden de

manera adecuada a los dos primeros tipos de esfuerzos. Esto hace que el diseño de cualquier unión adhesiva deba ir enfocado a que estos se distribuyan lo más uniformemente posible por toda el área de la unión.

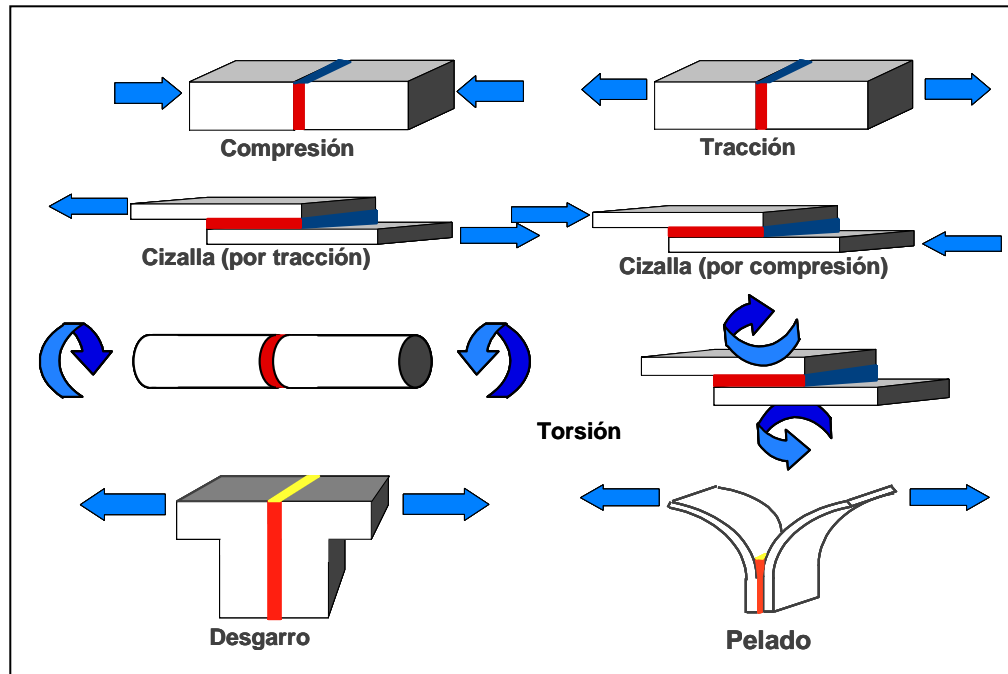


Figura 2.11. Principales esfuerzos sobre las uniones adhesivas⁶

Los adhesivos termoestables se caracterizan por ser rígidos y tener una alta resistencia a tracción y cizalla, por lo que el diseño de la unión irá enfocado a uniones que soliciten al adhesivo bajo este tipo de esfuerzos. En el caso concreto de los **esfuerzos a cortadura o cizalla**²¹⁻²³, se utiliza el área de la unión en sus mejores prestaciones, proporcionando una unión económica que es la que más resiste al fallo. La **unión a solape** (Figura 2.12) es una de las más empleadas en el diseño de uniones adhesivas^{24,25}, no solo por la sencillez de su diseño, sino porque bajo este diseño la unión adhesiva ofrece sus mayores prestaciones. El principal problema que presenta este tipo de uniones es que por su diseño, al aplicar una carga de tracción sobre la unión, los esfuerzos no están alineados, lo que origina una tensión de desgarro en los extremos de la unión que afecta de manera considerable a su resistencia. Para intentar resolver este problema, se plantean algunas posibles soluciones (Figura 2.12), aunque un análisis detallado de los esfuerzos demuestra que este efecto no puede ser evitado debido a la geometría de la unión a solape.






UNIONES SIMPLES	UNIONES REFORZADAS
Unión a solape simple. 	Unión a solape doble. 
	Unión a solape biselada. 
	Unión a solape. 
	Unión a solape con mecanizado. 

Figura 2.12. Tipos de uniones adhesivas a solape

Otros tipos de ensayos de cizalla son los **ensayos de torsión**^{1,26-28} y los **ensayos de cizalla por compresión (anillo-pasador)**²⁹⁻³¹. En el caso de los adhesivos anaeróbicos, dada su amplia aplicación en el campo de las uniones roscadas y de retención, el uso de estos dos tipos de ensayos está muy extendido.

2.3. DURABILIDAD DE LAS UNIONES ADHESIVAS

2.3.1. INTRODUCCIÓN

Un requisito imprescindible de las uniones adhesivas, para que sean usadas en distintos sectores industriales, es que ofrezcan una adecuada respuesta bajo servicio en condiciones ambientales severas. Por ello, es necesario tener en cuenta y evaluar su comportamiento bajo tales condiciones, de tal manera que mantengan una resistencia residual durante largos periodos de tiempo.

Diversos factores afectan a la durabilidad de las uniones adhesivas, unos intrínsecos a la propia unión, tales como la degradación del propio adhesivo, y/o de los adherentes, la inadecuada preparación superficial de los mismos, etc. y otros extrínsecos como la temperatura, presencia de agentes químicos, agua, condiciones de carga, agentes de corrosión, etc. Una de las principales causas de fallo de las uniones adhesivas es la presencia de humedad

y la temperatura, así como el efecto combinado de ambas³². Existe una gran variedad de trabajos a este respecto, mostrando como la resistencia de las uniones adhesivas disminuye bajo aumentos de temperatura y humedad relativa, cuando estos valores son comparados con los obtenidos bajo condiciones normales³³⁻³⁶.

Por lo tanto, para poder solucionar los problemas de degradación de las uniones adhesivas, es necesario conocer los mecanismos por los cuales se está produciendo dicho fallo, de manera que se pueda predecir la influencia de diversos agentes en la degradación de la unión.

2.3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DURABILIDAD DE LAS UNIONES

El uso de uniones adhesivas está limitado en aquellas aplicaciones en las que se requieren temperaturas muy altas, debido a los procesos de degradación térmica que sufren los adhesivos, por su propia naturaleza como materiales poliméricos. También es necesario tener en cuenta el efecto que produce la temperatura sobre la tensión interfacial adhesivo-adherente, puesto que al aumentar la temperatura se produce una disminución de esta tensión interfacial, y en consecuencia, una disminución de la resistencia de la unión. Por otro lado, los incrementos de temperatura traen asociado un aumento en la dilatación diferencial entre el adhesivo y el adherente. Este incremento de la diferencia en los coeficientes de dilatación da lugar al desarrollo de tensiones de origen térmico en la intercara, como consecuencia de los cambios de volumen durante el curado del adhesivo.

Además, siempre es necesario tener en cuenta que la temperatura de servicio de estos adhesivos anaeróbicos ha de situarse por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g), debido a los grandes cambios en las propiedades mecánicas que se producen en el entorno de la T_g . Por lo tanto, a la hora de seleccionar un adhesivo para una aplicación determinada, será muy importante tener en cuenta bajo que condiciones va a trabajar. En aquellos adhesivos en los que se observan dos T_g , una suele hacer referencia a la matriz y la otra a una fase dispersa en la misma que actúa como refuerzo. En este caso la T_g más baja representaría el límite de uso del adhesivo.

2.3.3. EFECTO DE LA HUMEDAD EN LA DURABILIDAD DE LAS UNIONES

El agua es uno de los agentes medioambientales que puede afectar de manera más importante a la vida en servicio de una unión adhesiva, de hecho una de las principales causas de fallo observadas en estas uniones es por efecto del agua³⁷. La presencia de humedad puede afectar tanto a las propiedades físicas y mecánicas del adhesivo, como a la naturaleza de la intercara entre el adhesivo y el adherente. La unión adhesiva puede estar en contacto directo con el agua, o bien con una atmósfera con humedad relativa; si esa humedad es del 100% el efecto que produce es incluso mayor que si estuviese inmerso en agua. Durante la inmersión en agua el aire queda retenido en los poros e impide la entrada de agua. Con humedad al 95% el vapor entra en los poros, condensa en ellos y accede a las grietas por capilaridad.

Una de las primeras consideraciones a tener en cuenta, es cómo el agua es capaz de entrar en la unión adhesiva, ya que las moléculas de agua son altamente polares y muy permeables para la mayoría de los polímeros, es prácticamente imposible evitar la difusión de las moléculas de agua al interior del adhesivo. Pero el acceso del agua al interior de la unión adhesiva, no solo puede producirse por difusión al interior del adhesivo, sino que el agua también puede difundir a través del adherente si este es permeable o a través de la intercara entre ambos, o por acción capilar a través de las grietas o poros presentes en el adhesivo^{38, 39}.

Una vez el agua penetra en el adhesivo, puede causar cambios en sus propiedades que afectan a la durabilidad de la unión, pudiendo llevar al fallo de la misma. Este fallo se ha atribuido a los siguientes mecanismos:

- **Mecanismos de degradación de la unión**, están asociados con la ruptura de las uniones interfaciales debida a la **hidratación de las superficies adherentes**⁴⁰. Esto provoca la formación de hidróxidos en el metal base que presentan una muy baja resistencia, constituyendo una capa débil por donde se produce el fallo de la unión adhesiva como consecuencia de la reducción de la resistencia mecánica de la interfase por debajo de las solicitaciones exigidas para la unión. Otros autores⁴¹ dicen que en la mayoría de las ocasiones la formación de esa capa de hidróxidos ocurre de manera posterior al fallo, puesto que dicha transformación requeriría la condensación de agua. Puesto que el agua difunde en el adhesivo en moléculas dispersas, la condensación sólo puede producirse en zonas imperfectas de la unión, donde el adhesivo no haya mojado adecuadamente al adherente o en zonas donde

la unión adhesiva haya sido desplazada por el agua. En otros casos, los mecanismos de degradación se asocian con el **ataque de la intercara adherente-adhesivo**, produciéndose un desplazamiento del adhesivo⁴²

- **Mecanismos de ataque hidrolítico al adhesivo**^{43,44}, como pueden ser la **plasticidad** y la **microfisuración** que han sido asociados con la resistencia del propio adhesivo. Una de las hipótesis propuestas acerca del fallo de las uniones adhesivas en presencia de humedad es el aumento de la plasticidad de las regiones del adhesivo donde ha difundido la humedad dejando el centro del mismo seco y más rígido, lo cual, incrementa el nivel de tensiones en esta región provocando su rotura. También se han observado fenómenos de **hinchamiento del adhesivo**, lo que trae como consecuencia, la generación de tensiones residuales en la unión.

El efecto combinado temperatura/humedad puede dar lugar a un proceso de degradación más grave que cada uno de ellos por separado^{45,46}.

2.4. RECUBRIMIENTOS PARA ADHERENTES METÁLICOS

2.4.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales fenómenos que afecta a la estabilidad de las superficies metálicas es la corrosión. En 2002, una de las investigaciones más importantes sobre este tema, realizada por la Asociación Nacional de Corrosión de Estados Unidos (NACE), estimaba los costes, solamente por pérdidas directas, es decir, en estructuras o productos, debidas a fenómenos de corrosión, en un 3,1% del Producto Interior Bruto (PIB) de Estados Unidos (alrededor de los 230.000 millones de euros anuales). La cifra se dobla con los costes indirectos, pérdidas de productividad y otros costes asociados⁴⁷. En España, las pérdidas por corrosión alcanzan entre un 3 y un 4% del PIB, lo que supone unas pérdidas en costes directos de unos 16.000 millones de euros anuales. Por sectores industriales, la corrosión afecta de manera muy importante a la industria química, electrónica, construcción, automovilística y nuclear. Los tremendos costes debidos a pérdidas por corrosión reducen la rentabilidad de estas actividades industriales.



Figura 2.13. Empleo de recubrimientos en elementos de fijación y retención

Esto pone de manifiesto la necesidad de desarrollar métodos cada vez mejores, que eviten la corrosión. Pero no solo de los principales componentes estructurales, sino también de los elementos de fijación y retención (Figura 2.13), que al formar parte de gran variedad de maquinaria en muy diversas industrias, están expuestos continuamente a condiciones agresivas causantes de corrosión y desgaste, como el sol y la lluvia, la sal que se emplea en invierno para facilitar la eliminación del hielo en las carreteras, las altas temperaturas, la abrasión de arena y grava, los detergentes de limpieza, aceites, etc. Esto, asociado a tener que soportar grandes vibraciones y pequeños impactos¹⁰, como ya se comentó en el apartado 2.1.4, lleva a la necesidad de proteger estos elementos de la corrosión mediante el empleo de recubrimientos.

Las industrias dedicadas a la comercialización de elementos de fijación y retención abarcan una gran variedad de sectores, pero es el sector de la automoción uno de los más exigentes en cuanto a las garantías que deben ofrecer los recubrimientos presentes en este tipo de elementos. Hace aproximadamente diez años, la industria europea del automóvil decidió mejorar la calidad y la resistencia a la corrosión y al desgaste de sus vehículos. Debido a la fuerte competencia a escala mundial y a las exigencias del producto, los requisitos que imponen los fabricantes de automóviles a sus proveedores van orientados a un aumento de la calidad, a la mejora medioambiental, a la reducción de costes y a una menor diversificación de los acabados. Estos requisitos se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Aumento del tiempo de garantía: Durante 4 años las fijaciones deben mantener su apariencia inicial y durante un mínimo de 10 años deben mantener su función de fijación sin ningún detrimento. Para cumplir estos requisitos, se necesitan unos acabados que ofrezcan mucha mejor protección contra la corrosión y la erosión.

- Incremento de la resistencia mecánica de los componentes y de los recubrimientos: Durante la vida útil de la fijación, ésta debe soportar tensiones, impactos, rozamientos, abrasión, etc., por lo que se exige una alta resistencia mecánica.

- Consenso en las especificaciones: Para ello, se está intentando reducir el número de acabados disponible, estimulando una estandarización globalizada y las economías de escala que de ello resultarán.

- Reducción de peso: Los fabricantes de automóviles están buscando cómo reducir el peso de los vehículos con el fin de minimizar el consumo de combustible. Esto hace que cada vez sea menor el número de fijaciones pesadas y que se busque una constante reducción en el peso del vehículo a través del uso de nuevos materiales.

- Preocupación por el medio ambiente: El principal motivo de preocupación en materia medioambiental para el sector de automoción era la presencia de cromo, metal que encabeza la lista de sustancias que causan perjuicio para el medio ambiente.

2.4.2. PRINCIPALES RECUBRIMIENTOS BASE ZINC PARA ACERO

El componente mayoritario e indiscutible en la fabricación de las partes estructurales de un vehículo es el acero (estando presente en un 70% de su peso total), no sólo porque el empleo de acero implica una mayor absorción de energía, lo que aporta mayor seguridad sino porque la resistencia a la fatiga, resistencia estática y dinámica, conformabilidad y precio que ofrece, comparado con otros materiales, inclinan la balanza al lado del acero. Pero también, los elementos de retención y fijación, como arandelas, tuercas, tornillos, espárragos, bulones, varillas, casquillos, pasadores, muelles, etc. son de acero.

Desde un punto de vista económico, el acero ofrece la posibilidad de ser conformado y mecanizado utilizando los métodos y máquinas convencionales y, desde un punto de vista medioambiental, el acero ofrece la posibilidad de ser reciclado un número indeterminado de veces sin que su calidad se vea afectada, pudiendo reciclar partidas de distintas procedencias y

calidades. En la actualidad, se están desarrollando aceros de alta resistencia mecánica que combinan una elevada resistencia al impacto con una reducción del peso, debido a que como poseen mejores propiedades mecánicas permiten diseñar elementos de menor espesor⁴⁸.

Como ya se ha mencionado anteriormente, uno de los principales problemas a nivel industrial son los fenómenos de corrosión a los que está expuesto cualquier material, y en este caso el acero, puesto que todos los componentes empleados tanto en la industria automovilística como en la aeronáutica, electrónica, etc. deben proporcionar las máximas prestaciones en términos de corrosión a lo largo del tiempo. Los diferentes métodos de protección de un acero frente a la corrosión pueden clasificarse en base a sus mecanismos de actuación. De esta manera, se podrá llevar a cabo la protección de una superficie metálica modificando el metal (cambiando su estado de oxidación), modificando el medio o estableciendo una barrera metálica entre la superficie a proteger y el medio con el que está en contacto, que es lo que se conoce como recubrimientos⁴⁹.

En la década de los cincuenta, Land Rover y luego Rolls Royce y Volvo incorporan a sus vehículos pequeñas piezas electrozincadas y galvanizadas por inmersión en caliente. Posteriormente, a mediados de los setenta, comienzan a utilizarse de manera generalizada los recubrimientos protectores en base zinc en la industria del automóvil⁵⁰. De igual manera, su uso se extiende a otro tipo de industrias, estando presente en componentes de electrónica, en juguetería, puertas, electrodomésticos, cables, depósitos, cisternas, tuberías de aire acondicionado, sistemas de ventilación, calefacción, tortillería y elementos de fijación, así como en todo tipo de estructuras de acero. Durante muchos años, dentro del campo de los recubrimientos, los que más han avanzado son, sin duda, los recubrimientos de zinc. Casi el 50% de la producción mundial de zinc se emplea para la formación de recubrimientos protectores de la corrosión. En la industria automovilística, así como en los sistemas de fijación y retención empleados, el uso de recubrimientos en base zinc está ampliamente extendido.

Para aumentar la competitividad, muchas empresas automovilísticas (Renault, Volkswagen, Ford, etc.) establecieron los criterios mínimos que cumplían los recubrimientos empleados en sus automóviles en cuanto a resistencia a corrosión, referida a horas en la cámara de niebla salina, antes de la aparición de los primeros indicios de corrosión, que podían llegar hasta las 500-1000 h dependiendo de los espesores de los recubrimientos utilizados. Sin embargo, en otras industrias y para otro tipo de aplicaciones, estos requisitos en cuanto a resistencia a corrosión son menores, puesto que en la mayoría de las ocasiones

están expuestos a condiciones menos agresivas. Así, diversas empresas dedicadas a la comercialización de tornillería ofrecen recubrimientos que soportan desde 72 h en niebla salina hasta varios años en ambientes industriales o en funcionamiento en la aplicación para la que están destinados.

En la actualidad, las empresas que comercializan recubrimientos no solo ofrecen una elevada resistencia a corrosión, sino que además tienen recubrimientos con una alta resistencia térmica, antiadherencia (para minimizar la acumulación de aceites y suciedad), resistencia a la abrasión, bajos coeficientes de fricción, hidrofobia, etc.

Resulta muy complicado establecer una clasificación de los principales tipos de recubrimientos comercializados y que tienen como base el zinc, puesto que cada empresa tiene su propia clasificación y nomenclatura. A nivel general, se presenta una tabla resumen de los principales recubrimientos empleados actualmente a nivel industrial (Tabla 2.3):

Tabla 2.3. Principales recubrimientos comercializados basados en el uso de zinc, utilizados en la industria de la automoción, electrodomésticos o maquinaria industrial

Recubrimiento	Características
Zinc electrolítico	Requiere de pasivado posterior
Zn-Fe, Zn-Ni Electrolíticos	Suelen ir acompañados de un pasivado posterior. Ofrecen mayores resistencias a corrosión
Zinc en caliente	Se obtiene por inmersión en caliente. Se consiguen mayores espesores de recubrimiento
Zn-Al	Recubrimiento electrolítico a partir de una aleación Al-Zn-Si. Tiene una vida útil 7 veces superior a la del galvanizado
Zn laminar	Se obtiene por inmersión en caliente. Se alternan láminas de Zn y Al dentro de una matriz polimérica

En el campo de los recubrimientos, el zincado electrolítico sigue siendo en la actualidad el tratamiento superficial más aplicado en el acabado de fijaciones. Ahora bien, para poder cumplir con los actuales requisitos de calidad, es necesario que el electrodeposición de zinc posea una adecuada resistencia mecánica y una elevada resistencia a la corrosión.

Los recubrimientos en base zinc y aleación de zinc se pueden clasificar de acuerdo a la composición del recubrimiento y al método de producción empleado. Cuando la clasificación se hace en base a la composición del recubrimiento, se pueden encontrar recubrimientos de zinc puro, zinc-hierro, zinc-aluminio, zinc-níquel y zinc-composites. Cuando se clasifican en función de la técnica empleada para su obtención, se clasifican en galvanizado, electrodeposición, *sherardizing* y rociado térmico, cuya selección es función del tipo de metal a depositar, del acabado final buscado, de la funcionalidad requerida y del volumen de producción.

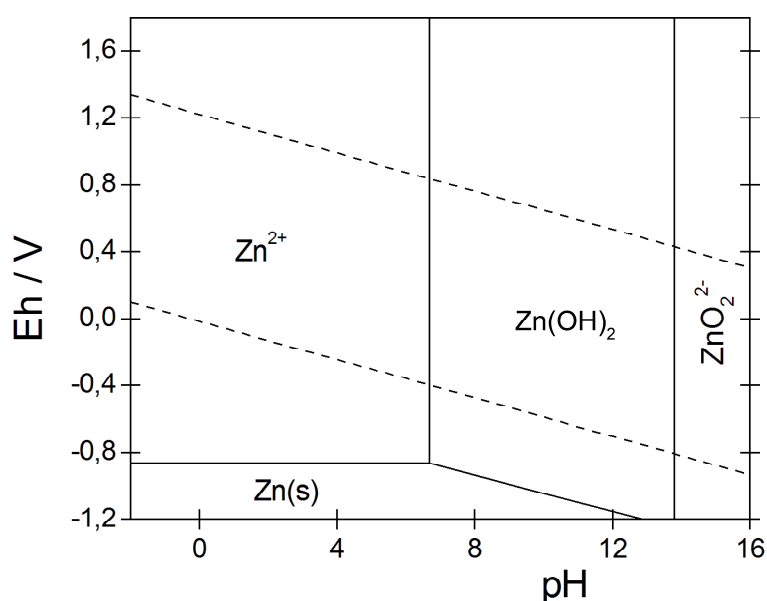


Figura 2.14. Diagrama simplificado de Pourbaix del Zn a 25 °C⁵¹

A partir de los datos termodinámicos del zinc es posible conocer en que condiciones de pH y potencial se forman productos sólidos oxidados⁵², que pueden influir de manera relevante sobre la cinética de corrosión (Figura 2.14), al formar sobre la superficie metálica películas más o menos protectoras. Así, para valores de pH ácidos el zinc tiende a disolverse, mientras que para pHs neutros o ligeramente alcalinos, el zinc puede formar una película con un cierto efecto inhibidor de la disolución del zinc^{51,52}.

La electrodeposición de zinc sobre acero consiste en formar una capa metálica protectora sobre la superficie de ese acero, utilizando para ello corriente eléctrica. El proceso se lleva a cabo en tres etapas: 1) desengrasado y limpieza, 2) electrodeposición y 3) post-tratamiento. A nivel industrial, se han empleado distintos tipos de baños de electrodeposición, que de manera general pueden clasificarse en ácidos o alcalinos⁵³. Hasta 1980 los baños cianurados alcalinos se comercializaron ampliamente, pero por motivos medioambientales

comenzaron a desarrollarse nuevos procesos basados en baños ácidos, cuyo uso se ha extendido rápidamente. Mediante este proceso se consigue aplicar un recubrimiento de elevada pureza con un espesor extremadamente regular, compuesto por una serie de cristales de pequeño tamaño, con un gran poder para cubrir la superficie, lo que además confiere al acero electrozincado una adecuada soldabilidad.

Los recubrimientos electrolíticos de zinc, expuestos en condiciones ambientales, presentan una serie de inconvenientes, como por ejemplo, la porosidad, que da lugar a una disminución de la resistencia a la corrosión e impone la necesidad de obtención de espesores elevados de recubrimiento; o como la absorción de hidrógeno por parte, tanto del recubrimiento como del adherente, con los problemas de fragilización de este último; y los fenómenos de ampollamiento que sufren estos recubrimientos y dan lugar a falta de adherencia del zinc al adherente, y en consecuencia, una disminución de la resistencia a corrosión. Por tanto, para poder asegurar las exigencias en cuanto a resistencia a corrosión se impone la necesidad de aplicación de un pasivado sobre estos recubrimientos con zinc electrolítico.

Durante muchos años, los tratamientos basados en el Cr (VI) han sido utilizados como inhibidores de la corrosión debido a la eficaz protección que ofrecían, tanto sobre adherentes de aluminio como de acero. Pero no solo mejoraban la resistencia a corrosión, sino que también proporcionaban una superficie óptima para la adhesión, el pintado y además presentaban un carácter “autocicatrizante”⁵⁴ en caso de daño, por actuación tanto de agentes químicos como mecánicos cuando el recubrimiento está sujeto a condiciones medioambientales agresivas. Este proceso de autocicatrización implica la liberación de iones cromato solubles desde el recubrimiento, transportados a través de la disolución hasta la zona dañada. Esta propiedad permitía a la pieza resistir daños mecánicos o químicos secundarios sobre adherentes recubiertos durante su vida en servicio sin necesidad de mantenimiento. Buchheit⁵⁵ estableció una serie de criterios, en base a sus investigaciones, para justificar esta capacidad reparadora de los iones cromato, según los cuales, el recubrimiento debe contener una reserva de inhibidores que sean liberados en caso de daño. Estos inhibidores deben ser solubles en agua, de manera que puedan ser liberados dentro de la solución en contacto, y ser así capaces de difundir desde el recubrimiento y ser transportados hasta la zona de daño.

Todas estas ventajas junto con el uso decorativo de este tipo de recubrimientos, la facilidad de aplicación del mismo y que desde un punto de vista económico era viable su

empleo, hacían de este tipo de recubrimientos los más ampliamente usados a nivel industrial como pretratamiento superficial.

2.4.3. PASIVADO. PROBLEMÁTICA DE LOS RECUBRIMIENTOS CON Cr (VI)

Los principales responsables de la buena respuesta que ofrecen los pasivados tradicionales son el contenido en Cr (III) y Cr (VI) en la película protectora que forman.

Las sales de Cr (VI) se utilizan ampliamente en diferentes aplicaciones, como la preservación de la madera, el curtido de cueros, como base de pinturas en la industria del aluminio, en la producción de pigmentos o como recubrimiento protector de la corrosión⁵⁶. A nivel industrial, se emplean un gran número de elementos metálicos protegidos superficialmente contra la corrosión. Hasta el momento, esta protección se ha asegurado gracias a la utilización de tratamientos superficiales que contenían, gran parte de ellos, Cr (VI).

El cromo presenta distintos estados de oxidación, pero los más estables y abundantes en el entorno son el Cr (III) y Cr (VI). Ambos estados de oxidación pueden intercambiarse a través de reacciones de oxidación/reducción que dependen de diversos factores como son la presencia y concentración de especies de cromo, la presencia de agentes reductores u oxidantes, los potenciales electroquímicos de las reacciones de oxidación/reducción, las reacciones ácido/base, las reacciones de precipitación, los agentes complejantes, la luz o la temperatura⁵⁷.

Este elemento es a la vez cancerígeno y un micronutriente, lo cual resulta paradójico. La solución a esta paradoja se encuentra en las características químicas del cromo. Por un lado, el carácter esencial del cromo se encuentra asociado con el factor de tolerancia de la glucosa, a través de un complejo trivalente de cromo. Por otro lado está el carácter cancerígeno, que reside en la limitada solubilidad de algunos compuestos de Cr (VI). Por lo tanto, en contraste con el Cr (VI), el Cr (III) es, generalmente, benigno para la salud, siendo conocido como un elemento traza esencial para el hombre y los animales⁵⁸. Aunque el cromo es un nutriente esencial para el ser humano^{59,60}, desde la década de los 80 es innegable que los compuestos de Cr (VI) tienen efectos negativos sobre la salud⁶¹. Los más destacados son sus efectos sobre aspectos genéticos y su carácter carcinógeno. Aunque se puede inhalar de forma gaseosa, la mayoría de las sustancias que contienen cromo ingresan en el organismo a través de los alimentos y el agua que se bebe. Así, el carácter cancerígeno de los componentes de Cr (VI)

fue reconocido a finales del siglo XIX, con la aparición de tumores nasales entre trabajadores del sector del pigmento, en Escocia⁶². Las intoxicaciones por Cr (VI) se manifiestan, por ejemplo, como lesiones renales; su inhalación crónica parece estar relacionada con el cáncer de pulmón. Por lo tanto, se puede afirmar que los compuestos de Cr (VI), aún en concentraciones bajas, resultan tóxicos. El Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER) recoge algunos efectos del cromo sobre la salud y el medioambiente. El Sistema de Información sobre Exposición a Cancerígenos (CAREX) informa que unas 150.000 personas estuvieron expuestas en España durante 2004 a diferentes compuestos de Cr (VI).

El 27 de julio de 1976 se publicó la Directiva 76/769/CEE del Consejo Europeo, por la que se establece una primera aproximación a las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados Miembros de la Unión Europea que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos y sus posteriores modificaciones y adaptaciones al progreso técnico⁶³.

La Directiva 80/1107/EEC de la UE del 17 de noviembre de 1980 tiene como objetivo principal proteger la salud de los trabajadores del riesgo que supone su exposición a agentes biológicos, físicos y químicos, estableciendo medidas para controlar los riesgos provocados por esa exposición⁶⁴. Para ello, plantea una serie de medidas específicas para controlar la exposición de los mismos. En 1988, a partir de la directiva 88/642/EEC que corrige y refuerza la directiva anterior, se proporciona una primera base para el establecimiento de los límites de exposición, refiriéndose a ellos como valores límite indicativos, y especificando la necesidad de establecimiento de un comité que facilite este proceso⁶⁵.

En 1990, a partir de la Directiva 90/394/EEC de la Unión Europea, se establece una primera relación de sustancias cancerígenas. Esta directiva plantea la necesidad de reducir y reemplazar las distintas sustancias identificadas como tal, con el objetivo de reducir la exposición y prevenir los posibles riesgos que éstas puedan ocasionar para la salud de las personas. Como consecuencia, el primer paso seguido fue elaborar un comité de científicos, de entre un grupo de expertos de los estados miembros de la Unión Europea, para establecer los límites de exposición de los trabajadores de estos países a dichas sustancias. Así, se incluyó el Cr (VI) dentro del programa de sustancias químicas a revisar por la Unión Europea⁶⁶.

El 18 de septiembre de 2000, por requerimientos medioambientales, la Directiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo⁶⁷, relativa a los vehículos al final de su

vida útil, plantea la necesidad de establecer medidas preventivas desde la fase de concepción del vehículo en adelante, destinadas con carácter prioritario a la disminución y limitación de las sustancias peligrosas en los vehículos para prevenir su emisión al medio ambiente y a facilitar el reciclado y evitar la eliminación de residuos peligrosos, prohibiéndose en particular el uso de plomo, mercurio, cadmio y Cr (VI), quedando limitado su uso para aplicaciones muy concretas. No obstante, en esta directiva se conceden unos márgenes que permiten poner en marcha soluciones alternativas a las restricciones planteadas. Así pues, se planteó la posibilidad de homologación de los vehículos comercializados a partir de 2006, siempre y cuando se pudiese reciclar el 85% del peso del vehículo, teniendo en cuenta que pueden ser reciclados aquellos componentes que estén libres de elementos clasificados como peligrosos para el hombre y el medio ambiente. Además, antes del 1 de enero de 2015 se tendrá que revalorizar como mínimo el 95% del peso del vehículo, debiendo ser reciclado y reutilizado un mínimo de un 85%. Para que este proceso de eliminación del cromo se llevase a cabo se establecieron dos fases:

- Antes de julio de 2003, el peso de Cr (VI) por vehículo quedaba limitado a 2 g.
- A partir del 1 de julio de 2007, el Cr (VI) debía quedar totalmente eliminado de los vehículos.

Con una finalidad similar se establece la Directiva 2002/95/CE, RoHS (Restriction of Hazardous Substances) sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos⁶⁸. En ella se plantean una serie de medidas para restringir el uso de determinados materiales en aplicaciones electrónicas que pueden presentar un riesgo para el entorno y la salud durante el proceso de fabricación o de eliminación final del producto. Esta directiva está ligada a la directiva 2002/96/CE, WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment)⁶⁹, que fomenta la eliminación segura o la reutilización de aparatos eléctricos (que incluye tanto grande como pequeño electrodoméstico, equipos informáticos, herramientas eléctricas, etc.). Por tanto, la finalidad última de estas directivas, no es sólo la de reducir las repercusiones sobre el medio ambiente, a partir del establecimiento de normas para su correcta gestión ambiental, sino también la de adoptar medidas preventivas que deberán tenerse en consideración desde la fase de diseño y fabricación, así como el establecimiento de una fecha límite para la retirada del mercado de aquellas sustancias prohibidas, entre las que se encuentra, como ya hemos mencionado anteriormente, el Cr (VI), cuya fecha límite de empleo en recubrimientos antioxidantes finalizó el 1 de julio de 2007.

La definición de un producto que cumple la RoHS es aquel que no contiene ninguno de los materiales restringidos en concentraciones superiores a los niveles máximos permitidos. Es decir, 0,1% en peso en el caso del plomo, del mercurio, y del Cr (VI). Otras sustancias afectadas son el cadmio, los polibromobifenilos o los polibromobifeniléteres. Directivas similares regulan la presencia de Cr (VI) en Estados Unidos (a través de la EPA, Environmental Protection Agency) y Japón (la directiva J-MOSS / JIS-C-0950). Merece la pena destacar que, ya en 1988, el Consejo de Recursos Atmosféricos (Air Resources Board, ARB) de la EPA de California adoptó medidas de control de contaminantes tóxicos del aire para reducir las exposiciones de personas a emisiones de Cr (VI).

El cromo, a diferencia del resto de elementos tóxicos, tales como plomo, cadmio y arsénico entre otros, es regulado por la Agencia Estatal de Protección Medioambiental americana (USEPA), no en base a su concentración total en el medio ambiente, sino a su estado de oxidación. Las diferencias encontradas en las políticas reguladoras tomadas por distintas agencias, a la hora de establecer las concentraciones límites permisibles de ambos estados de oxidación se basan en evidencias químicas, toxicológicas y epidemiológicas encontradas entre ellos⁷⁰.

Tradicionalmente, el Cr (VI) se ha utilizado en el sector de tratamiento de superficies, con dos grandes campos de aplicación, por un lado, como acabado de piezas metálicas decapadas o de recubrimientos electrolíticos, sobre todo de Zn, pasivando las superficies y mejorando sus propiedades a corrosión, y por otro, como base de pinturas, mejorando la adherencia de las mismas a los adherentes y el comportamiento a corrosión del conjunto. Todo ello ha hecho que se emplee durante años, pese a los riesgos de salud y medioambientales que presentaba.

Antes de la puesta en marcha de la Directiva 2000/53/CE, el Cr (VI) presente en los recubrimientos cromatados era el elemento que mejor protección ofrecía frente a la corrosión sobre adherentes de acero. Este Cr (VI) se encontraba formando capas de pasivación asociadas principalmente a depósitos de zinc y de zinc aleados (zinc-hierro, zinc-níquel, zinc-cobalto). Esta combinación permitía satisfacer las exigencias impuestas por la industria automovilística en cuanto a resistencia a corrosión, evaluada mediante ensayos en cámara de niebla salina, ensayos sobre vehículos en pistas de ensayo, ensayos bajo exposición en condiciones ambientales, requerimientos en cuanto a coeficientes de rozamiento... siempre teniendo en cuenta factores de tipo económico⁷¹. En el caso concreto de los recubrimientos de zinc electrozincado, las especificaciones requieren que estos recubrimientos cumplan unos

criterios mínimos en cuanto a tiempo de exposición antes de la aparición de los primeros indicios visibles de corrosión. En la Tabla 2.4 se proporcionan los valores mínimos que deben proporcionar distintos recubrimientos electrozincados sin y con posterior tratamiento con Cr (III), a partir del ensayo en cámara de niebla salina (CNS).

Los recubrimientos electrozincados empleados por las distintas industrias tienen bajos espesores, por lo que la resistencia a corrosión se aseguraba con post-tratamientos basados en recubrimientos por conversión: fosfatados, cromatados y tratamientos con óxidos complejos⁷².

Tabla 2.4. Datos del ensayo en CNS para recubrimientos con zinc electrodepositado con y sin pasivado con Cr (III)⁷³

Recubrimiento Zinc electrodepositado	Horas para aparición de corrosión blanca
Sin tratamiento posterior	< 8
Con pasivado con cromatos claros	24-100
Con pasivado amarillo iridiscente	100-200
Con pasivado oliva	100-500

Los tratamientos de cromatado (Cr (VI)) se aplican como tratamiento final de acabado de los recubrimientos metálicos de Zn sobre acero. Se forman por inmersión del metal limpio durante unos segundos en una solución de dicromato potásico en ácido sulfúrico a temperatura ambiente. Estos baños contienen iones cromato y dicromato disueltos, que forman una capa protectora delgada y amorfa sobre la superficie metálica que contiene compuestos insolubles de cromo, así como cierta proporción de constituyentes solubles que aíslan bastante bien de la humedad. Además, el Cr (VI), al disolverse ligeramente, actúa como inhibidor de la corrosión en las discontinuidades, inhibiendo la reacción en la que el oxígeno se reduce a su anión⁷⁴.

Una alternativa actual es la utilización de pasivados formulados con Cr (III) u otras sales como por ejemplo de cerio o lantano. El problema que se plantea es la baja resistencia a la corrosión de éstos y, por tanto, la necesidad de sustituir los procesos actuales de electrozincado por otros que tengan una mayor resistencia a la corrosión, como por ejemplo, los recubrimientos orgánicos a base de silicatos. El problema de estos sustitutos del Cr (VI) es

que tienen un efecto perjudicial sobre la unión adhesiva. Entre las nuevas alternativas que han ido surgiendo en el mercado, los recubrimientos orgánicos no constituyen una superficie suficientemente activa sobre la cual los anaeróbicos polimerizan de forma favorable. Por último, algunas formulaciones emplean aditivos teflonados para mejorar la lubricidad, generando superficies antiadherentes. La contradicción, en este caso, es doble, puesto que algunos adhesivos poseen características lubricantes por sí mismos.

Para mejorar la compatibilidad entre estos recubrimientos y el adhesivo, se plantea el uso de agentes de acoplamiento silano. Los silanos son los agentes de acoplamiento más empleados. Se utilizan habitualmente en la unión entre polímeros y materiales inorgánicos^{75,76}, por ejemplo, en materiales compuestos. Durante los últimos años, se ha investigado su aplicación en uniones de metales^{77,78}.

En el caso del acero, y concretamente para las uniones de fijación y retención, los recubrimientos más comunes son los tratamientos de electrozincado seguidos de un tratamiento posterior libre de Cr (VI).

Como ya se ha indicado, desde hace unos años, las legislaciones medioambientales han llevado a una reducción de los residuos tóxicos generados por la industria y al desarrollo de procesos alternativos a aquellos que emplean productos químicos tóxicos. Por ejemplo, en el mercado del automóvil se emplean diferentes recubrimientos (productos como Geomet®, de la empresa Dacral, Delta®-Tone o Delta®-Seal de Dörken, ZinKlad® de MacDermid), cuya efectividad parece que está ahora dando sus frutos, aunque todavía presentan problemas, por ejemplo, de pegado con adhesivos de las superficies tratadas. Recubrimientos como Geomet se basan en una serie de láminas de zinc y aluminio inmersas en una matriz orgánica exenta de Cr. Otros, como los ZinKlad, se basan en una superficie de zinc o zinc aleado seguida de un pasivado con Cr (III) y una capa final (topcoat) para evitar la oxidación del Cr (III) a Cr (VI) y aumentar la resistencia a corrosión.

Actualmente, los pasivados con Cr (III) son una de las alternativas más extendidas a nivel industrial para sustituir los pasivados con Cr (VI) y cumplir con las regulaciones exigidas, manteniendo unos valores mínimos de resistencia a corrosión⁷⁹, aunque las investigaciones más recientes plantean otras alternativas basadas en el empleo de pretratamientos superficiales de fosfatado, el empleo de tierras raras, y los recubrimientos sol-gel.

2.5. ALTERNATIVAS A LOS ACABADOS CON Cr (VI)

2.5.1. PRETRATAMIENTOS SUPERFICIALES DE FOSFATADO

El fosfatado es un tratamiento químico que se aplica sobre superficies de acero, acero galvanizado y aluminio^{80,81}, a partir de una solución de ácido fosfórico y otros reactivos (aceleradores para dar homogeneidad, cationes formadores de capa (Zn, Mn, Ni), oxidantes para eliminar H^+ del baño, ...) ⁸². La superficie metálica reacciona químicamente con el ácido dando una capa protectora de fosfato cristalino. Estos recubrimientos han sido usados como una alternativa al empleo de cromo, puesto que su respuesta frente a la corrosión es comparable a la de los cromatos además de ofrecer una buena base adherente⁸³.

Las últimas investigaciones han demostrado que la aplicación de un fosfatado sobre una superficie de acero galvanizado mejora la resistencia a corrosión de la superficie y las características de adhesión sobre la misma⁸⁴. Actualmente, se está investigando la posibilidad de aumentar esa resistencia a corrosión al aplicar un post-tratamiento con silicatos de sodio capaz de sellar la porosidad existente entre los cristales de fosfato, al formar una película continua sobre la superficie galvanizada^{85,86}.

Aunque los tratamientos de fosfatado parecen ofrecer una vía adecuada para remplazar los procesos de cromatado, la ausencia de capacidad auto-reparadora, junto con la naturaleza tóxica de los fosfatos, plantea serias dudas sobre su utilización.

2.5.2. SUSTITUCIÓN DE LOS CROMATADOS POR TRATAMIENTOS CON TIERRAS RARAS

Reemplazar los tratamientos de cromatado por inhibidores de la corrosión derivados de sales de cerio, molibdeno y lantano principalmente, es una de las alternativas estudiadas durante los últimos años para sustituir los tratamientos anticorrosión en los que está presente el Cr (VI)⁸⁷. Estos estudios se han llevado a cabo tanto en aluminio⁸⁸, como en acero⁸⁹ y acero galvanizado⁹⁰, y su utilización solventa los problemas de capacidad de auto-reparación encontrados en los fosfatados^{91,92}.

Arenas⁹³ ha estudiado el comportamiento frente a la corrosión de piezas de acero galvanizado, donde se habían incorporado iones de Ce^+ y La^+ sobre la superficie en forma de

óxidos, mediante un proceso de inmersión en una disolución que contenía tales iones. Como resultado se observa un aumento de la resistencia a corrosión como consecuencia del cambio morfológico/microestructural provocado por el efecto de estos iones.

Estos compuestos inhibidores son medioambientalmente aceptables, pero presentan el inconveniente de no ofrecer una superficie con una buena capacidad de adhesión^{87,94}.

2.5.3. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN EL EMPLEO DE AGENTES DE ENLACE

El empleo de agentes de enlace es un método químico que permite la obtención de recubrimientos mediante un proceso relativamente sencillo, lo que posibilita la obtención de una nueva familia de materiales híbridos orgánico-inorgánico con propiedades singulares^{95, 96}. La química de este proceso se basa en los fenómenos de hidrólisis y condensación de la especie precursora. El método más usado para la obtención del recubrimiento sobre los distintos adherentes es el proceso de inmersión-extracción⁹⁵. La película formada actúa como barrera hidrofóbica inerte protegiendo la superficie de la corrosión⁹⁷, por lo que este tipo de recubrimientos se plantean como una alternativa al empleo de recubrimientos de conversión cromatados. Algunos ejemplos son las películas de SiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Aunque estas películas ofrecen una buena respuesta frente a la corrosión tienen la limitación de la adhesión interfacial⁹⁸. Actualmente, las últimas investigaciones dirigidas a solventar este problema están encaminadas al empleo de recubrimientos orgánicos en base silano y ortoésteres basados en titanatos y zirconatos. Estos recubrimientos se han convertido en una importante alternativa al empleo de recubrimientos con Cr (VI), puesto que no solo emulan su comportamiento en cuanto a resistencia a corrosión, sino que además aportan buenas propiedades de adhesión⁹⁹. Aunque los silanos son los compuestos predominantes como agentes de enlace, los basados en titanio o zirconio están siendo cada día más empleados.

En esta Tesis Doctoral, se va a llevar a cabo el empleo de recubrimientos orgánicos en base silano para mejorar la respuesta a adhesión y la resistencia a corrosión de superficies de acero electrozincado libres de cromo, para su posterior aplicación en uniones adhesivas empleando adhesivos anaeróbicos.

2.6. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MEDIANTE AGENTES DE ACOPLAMIENTO SILANO

2.6.1. INTRODUCCIÓN

El interés por los silanos comenzó en 1940 cuando se utilizaron para recubrir fibras de vidrio que iban a ser utilizadas para reforzar materiales compuestos, observándose un aumento en el carácter hidrofóbico. Estudios posteriores llevaron a mejorar la respuesta en condiciones de humedad de materiales laminados reforzados con fibras de vidrio que habían sido tratados con silano, obteniéndose buenos resultados¹⁰⁰. A principios de los 60, se comercializaron varios silanos (Tabla 2.5) y desde entonces han sido desarrollados y usados en gran variedad de industrias, tales como la aeroespacial, electrónica, automovilística y de la construcción. El uso de silanos para mejorar la adhesión y la corrosión es relativamente nuevo comparado con sus aplicaciones como composites¹⁰¹⁻¹⁰³.

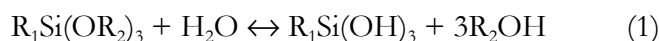
Tabla 2.5. Agentes de acoplamiento silano más representativos a nivel comercial¹⁰⁰

Grupo organofuncional	Estructura química
Vinil	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
Cloropropil	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metacrilato	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Amino	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Diamino	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Mercapto	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

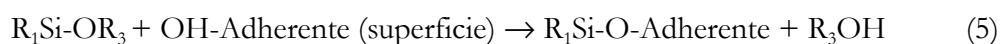
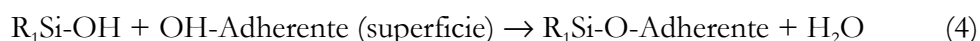
Plueddemann¹⁰⁴ estudió como los silanos eran capaces de mejorar ciertas propiedades en materiales compuestos. A partir de estos resultados, se propusieron varias teorías para explicar los mecanismos que intervienen en la unión polímero-silano-adherente inorgánico. La más aceptada de ellas es la teoría de la unión química, según la cual, la unión entre el silano y el material inorgánico tiene lugar a través de uniones covalentes. Esta teoría fue propuesta basándose en la fórmula general de los silanos organofuncionales, $\text{R}_1(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR}_2)_3$, donde R_1 es un grupo organofuncional y OR_2 es un grupo alcoxi hidrolizable, principalmente metoxi (OCH_3), etoxi (OC_2H_5) y acetoxi (OCOCH_3).

De acuerdo con lo que Plueddmann¹⁰⁰ propuso, para que estas uniones covalentes tengan lugar, los grupos alcoxi deben ser hidrolizados formando grupos silanol (SiOH), los cuales son capaces de formar fuertes uniones covalentes con el adherente por medio de fenómenos de condensación, formándose uniones metal-silano (Metal-O-Si). El resto de grupos silanol (SiOH) que no han reaccionado con el adherente pueden condensar entre sí, dando lugar a uniones siloxano (SiOSi), aumentando el entrecruzamiento de la red. Por lo tanto, interesa conseguir un alto número de grupos silanol (SiOH) para favorecer la reactividad con el adherente inorgánico.

Es necesario tener en cuenta los equilibrios de hidrólisis y condensación que están teniendo lugar en la disolución a medida que la reacción avanza (reacciones 1-3)¹⁰⁵.



Esto hace notar la importancia de la presencia de agua en estas reacciones previas a la condensación entre el silano y el adherente, y que transcurrirán de acuerdo a las reacciones 4 y 5:



La cinética de la reacción 4 transcurre a una velocidad significativamente más alta que la de la reacción 5 por lo que la reacción de condensación sobre la superficie estará favorecida gracias a la presencia de grupos alcoxilano hidrolizados a silanol¹⁰⁶. Por tanto, se puede asumir, tal y como ya se ha comentado, que a mayor número de grupos SiOH, más favorecida se verá la interacción con el adherente inorgánico.

La unión entre el silano y el polímero también ha sido estudiada^{107,108} y siendo atribuida a la reacción entre el grupo organofuncional del silano y el grupo funcional reactivo del polímero.

Estos silanos organofuncionales¹⁰⁷ pueden ser usados como promotores de la adhesión entre polímeros orgánicos y adherentes metálicos bajo distintas circunstancias, proporcionando buenos resultados.

Cuando el silano es simétrico, es decir, tiene dos grupos trialcoxi en la molécula $(OR_2)_3$, entonces su estructura es $(OR_2)_3SiR_1Si(OR_2)_3$ y son llamados silanos di-podales o bis-silanos. Estos silanos no se utilizan habitualmente como promotores de la adhesión, sino para mejorar la resistencia a corrosión, puesto que al tener más grupos hidrolizables, ofrecen un mayor número de posibles puntos de unión con el adherente y un mayor entrecruzamiento de la película de silano.

Antes de aplicar un silano sobre un adherente es necesario que sea hidrolizado y que tenga suficientes grupos silanol como para interaccionar con los grupos hidroxil de la superficie (adherente-OH) y formar una red lo suficientemente fuerte. Para ello, no solo es necesario conocer los procesos de hidrólisis y condensación que tienen lugar en la disolución, sino también los distintos parámetros que influyen en la formación de tales uniones. Los factores principales que influyen en la cinética y equilibrio de las reacciones de hidrólisis y condensación son la naturaleza del grupo organofuncional, el pH de la disolución, la concentración de silano, la presencia de solventes orgánicos, la temperatura y el tiempo de envejecimiento de la disolución¹⁰⁹, siendo uno de los más determinantes el pH. En la Figura 2.15 se puede observar de manera general la velocidad de hidrólisis y condensación de un silano en función del pH de la disolución de trabajo⁷⁶.

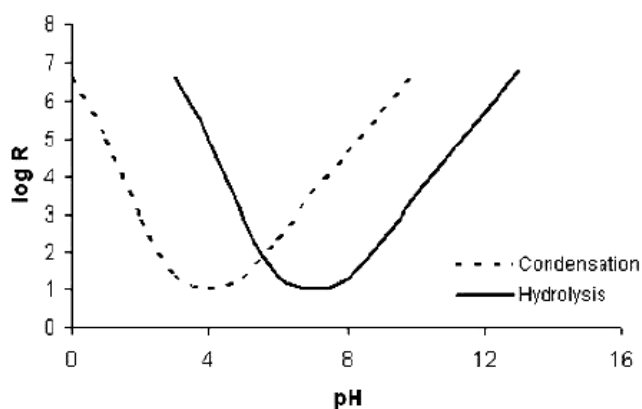


Figura 2.15. Variación de la velocidad de hidrólisis de una disolución de un silano con el pH¹¹⁰

El pH de la disolución influye sobre la velocidad de hidrólisis de la misma. Así, las mayores velocidades de hidrólisis se corresponden con valores de pH ácidos, esto es debido a

que catálisis ácidas favorecen altas velocidades de hidrólisis y catálisis básicas altas velocidades de condensación⁷⁵. Osterholtz y Pohl¹⁰⁹ han revisado las cinéticas de hidrólisis y condensación de alcoxisilanos organofuncionales y han concluido que las velocidades más bajas de hidrólisis se encuentran para los valores de pH más próximos a la neutralidad.

Ooi¹¹¹ ha estudiado la influencia de la concentración de silano y del tiempo de inmersión sobre el espesor de la película obtenida para adherentes de zinc. De los resultados obtenidos, concluyó que el espesor de la película aumenta con la concentración de silano y permanece prácticamente constante con el tiempo de inmersión. Así, concentraciones de silano entre 0.1-3% dan espesores de película entre 10-200 Å, por lo que habitualmente, la concentración de silano utilizada es función de la aplicación final de la misma. Se emplean concentraciones entorno al 1-2% en volumen para mejorar la adhesión de pinturas, y concentraciones del 5% cuando se emplea como acabado superficial para proteger metales de la corrosión no pintados. Por otro lado, Osterholtz y Pohl¹⁰⁹ aconsejan usar concentraciones de silano por debajo del 1% en peso para minimizar los fenómenos de condensación de los grupos silanol durante el proceso de hidrólisis.

La selección del silano es un criterio importante, que se hará en base a los siguientes criterios, por orden de preferencia:

a) Compatibilidad con el polímero orgánico. En este caso, es un adhesivo anaeróbico con base química acrílica. La formación de un enlace covalente entre el polímero (adhesivo) y el grupo organofuncional del silano puede ocurrir a través de dos vías, bien por reacción con el polímero terminado, o bien por copolimerización entre el monómero y el grupo organofuncional. Los adhesivos termoestables, debido a la gran facilidad que tienen para experimentar polimerización a través de radicales libres, pueden ser modificados por copolimerización con los sustituyentes orgánicos insaturados del silano. De tal manera que la mayor compatibilidad entre polímero y silano se conseguirá para aquellos silanos con reactividad semejante a la del polímero orgánico o cuya funcionalidad orgánica presente un enlace insaturado, por lo que interesa seleccionar un silano con funcionalidad acrílica. En la Tabla 2.6 se hace una selección de posibles silanos a utilizar¹¹².

Tabla 2.6. Silanos compatibles con la funcionalidad del adhesivo

Adhesivo	Silano	Nombre
638 Loctite	Acrilato. Trialcoxi	(3-acriloxipropil) trimetoxisilano
	Metacrilatos. Trialcoxi	Metacriloxipropiltrimetoxisilano
		Metacriloximetiltriethoxisilano
		Metacriloximetiltrimetoxisilano
	Metacrilato. Dialcoxi	Metacriloxipropiltriethoxisilano

b) Compatibilidad con el adherente a recubrir. En este caso, se trata de adherentes de acero electrozincado. Tal y como se puede ver en la Figura 2.16, el zinc no es considerado una de las superficies sobre las que los silanos puedan comportarse de manera muy efectiva, puesto que tienden a formar superficies oxidadas sin resistencia mecánica.

	ADHERENTES
EXCELENTE ↑ BUENA ↑ LEVE ↑ ESCASA	Sílice Cuarzo Vidrio Aluminio (AlO(OH)) Aluminio-silicatos (ej. arcillas) Silicio Cobre Estaño (SnO) Talco Óxidos inorgánicos (ej. Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃) Acero, Hierro Asbestos Níquel Zinc Plomo Mármol, Caliza (CaCO ₃) Yeso (CaSO ₄) Baritas (BaSO ₄) Grafito Negro de carbono

Figura 2.16. Efectividad de los silanos sobre distintos adherentes¹¹²

En base a estos criterios, el silano más adecuado es el metacriloxipropiltrimetoxisilano, puesto que es el que mejor cumple los criterios planteados como secundarios para la selección de silano y que posteriormente se explicarán.

c) Criterios secundarios:

- Estabilidad térmica. Se tendrá en cuenta a la hora de realizar post-curados, tanto sobre el adherente recubierto con el silano, como sobre la unión adhesiva formada. En la información aportada por el fabricante¹¹², se remarca la estabilidad térmica de los silanos gamma sustituidos frente al resto, para resistir cortos períodos de exposición a 350 °C, y largos y continuos a 160 °C.

- Velocidad de hidrólisis. Interesa trabajar con silanos cuya velocidad de hidrólisis sea superior a la de condensación. Esto se consigue seleccionando aquellos silanos con una longitud de cadena del grupo hidrolizable corta. De tal manera que con grupos metoxi hidrolizables se consiguen velocidades de hidrólisis mayores que con grupos etoxi, tal y como demostró Arkles¹¹³. Sin embargo, también informó que la velocidad de hidrólisis aumenta con la cantidad de sustituyentes hidrolizables. Cuanto mayor es el número de grupos hidrolizables, más favorecida está la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos silanol formados y los hidróxidos de la superficie, y en consecuencia, la formación de enlaces covalentes con la misma¹¹².

Además del tipo de silano seleccionado, el tiempo de hidrólisis es otro factor crítico que afecta significativamente a la estructura de la película de silano, especialmente al grado de entrecruzamiento. Así, Zhu¹¹⁴ concluyó la necesidad de trabajar con tiempos de hidrólisis mínimos para conseguir un buen entrecruzamiento de la película de silano obtenida. Para ello, lo que se hizo fue recubrir piezas de aluminio con la disolución de silano a diferentes tiempos de hidrólisis y mediante infrarrojo, determinar el incremento o disminución de las bandas involucradas en los fenómenos de hidrólisis y condensación. Matinlinna¹¹⁵ monitorizó la hidrólisis de la disolución de silano mediante espectroscopía FTIR utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) sobre el que se depositó unas gotas de la disolución estudiada, a cada uno de los tiempos de hidrólisis, hasta su evaporación.

2.6.2. INFLUENCIA DEL ADHERENTE

Numerosas han sido las referencias encontradas en la literatura sobre el empleo de silanos en superficies metálicas (Al, Zn, Ti...) ¹¹⁶⁻¹¹⁹ con el objetivo de mejorar la resistencia a corrosión de superficies metálicas libres de Cr (VI). Varios estudios han mostrado que el tratamiento de aluminio con silanos es más fácil que el de otros metales, por ejemplo, el de

acero galvanizado. En el caso concreto de superficies con un recubrimiento en base zinc, se han estudiado distintos silanos. Ooij y Yuan¹²⁰ estudiaron la influencia de la concentración y del tiempo de inmersión en el espesor de la película de silano, para los silanos γ -aminopropiltriethoxisilano (APS) y γ -ureidopropiltrialcoxisilano (UPS) formada sobre superficies de zinc y observaron como al aumentar la concentración en silano, aumenta el espesor de la película formada, y así como también este espesor de película no es función del tiempo de inmersión. Ooij y Child¹²¹ informaron sobre las ventajas del tratamiento de aceros galvanizados con γ -viniltrimetoxisilano (VS) consiguiendo una mayor inhibición de la corrosión blanca del zinc que con el propio sistema convencional de cromo hexavalente. Puomi¹²² evaluó la influencia del pH de dos disoluciones de silano (VS y UPS) en el espesor de la película formada sobre acero galvanizado, comprobando como las propiedades de la película de silano son función del pH de la disolución, y como éste a su vez es diferente dependiendo del tipo de silano. Zhu y Ooij⁹⁷ estudiaron el efecto de una mezcla de silanos bis-sulfuro y bis-amino sobre acero galvanizado para mejorar la resistencia a corrosión, obteniendo los mejores resultados para el recubrimiento preparado a partir de ambos silanos, mediante un proceso en dos etapas que se definirá posteriormente.

En la mayoría de los casos, se han empleado porcentajes en silano superiores al 1%, por lo que los espesores de película obtenidos son importantes, lo que ha permitido conseguir resistencias a corrosión similares a las proporcionadas por los recubrimientos con Cr (VI).

En los últimos años, se ha estudiado el efecto de dopar las disoluciones de silano con distintos tipos de nanopartículas (sílice¹²³, nitratos de cerio¹²⁴ y zirconio¹²⁵...) sobre los recubrimientos formados obteniendo resultados muy positivos en cuanto a resistencia a corrosión al compararlo con los resultados obtenidos para el mismo recubrimiento sin dopar, aunque no se considera adecuado para su aplicación sobre aquellas superficies cuya aplicación va encaminada al pegado con otra superficie.

La principal ventaja de utilizar silanos radica en su carácter inofensivo para el hombre y el medio ambiente, y que proporcionan una adecuada protección frente a la corrosión y una vía adecuada para el pintado y empleo de adhesivos comparable al cromatado y fosfatado¹²⁶.

Para conseguir una adecuada unión entre el silano y el adhesivo, no solo es necesaria la presencia de una cantidad significativa de grupos silanol en la disolución de silano, sino también una adecuada preparación superficial del adherente inorgánico. Algunos estudios han sido realizados en este sentido. Del Real¹²⁷ comparó distintos tratamientos superficiales, tanto

mecánicos como tratamientos en base silano, sobre adherentes de aluminio unidos por medio de un adhesivo acrílico y expuestos a diferentes condiciones de envejecimiento. Sus resultados plantean la importancia de realizar un tratamiento superficial adecuado al adherente con el que se va a trabajar, destacando la importancia que tiene la rugosidad superficial para obtener buenos resultados en cuanto a adhesión. Además, comprobó que los resultados conseguidos mediante tratamientos que daban lugar a una alta rugosidad superficial eran comparables a los obtenidos mediante el empleo de silanos sobre superficies sin esas mismas características de rugosidad.

Sabata¹²⁸ estudió el efecto de diferentes procedimientos de limpieza de adherentes de acero sobre películas de silano, indicando también la importancia de llevar a cabo una adecuada preparación superficial para conseguir una mayor efectividad. De acuerdo con sus investigaciones, el empleo de desengrasantes alcalinos es el tratamiento superficial más adecuado para la aplicación posterior de silanos, lo cual parece estar en consonancia con la teoría de unión química de Plueddmmman⁷⁶, según la cual interesa tener el mayor número de grupos hidroxilo en la superficie metálica para favorecer la unión con el silano.

Child¹²⁹ comparó el empleo de distintos tipos de desengrasantes (ácido, neutro y básico) para el posterior tratamiento con silano y concluyó que los mejores resultados eran ofrecidos por desengrasantes alcalinos, puesto que ofrecían un mayor número de grupos hidroxilo sobre la superficie, lo cual favorecía los fenómenos de condensación con la disolución de silano. Por lo tanto, la interacción de los agentes de acoplamiento silano con la superficie metálica depende, en gran medida, de la preparación superficial.

Una vez llevada a cabo la preparación superficial, llega el momento de depositar el silano sobre la superficie a recubrir. Existen distintas técnicas para ello, como son la inmersión, spray, electrodeposición, deposición por plasma..., pero la más usada es la inmersión por ser la más rápida y económica, aunque presenta la desventaja de ofrecer recubrimientos no uniformes cuando se compara con la electrodeposición. Diversos estudios se han llevado a cabo para estudiar la influencia de distintos parámetros sobre el proceso de inmersión. Ooij¹³⁰ estudió la influencia del tiempo de inmersión y de la concentración de disoluciones de silano organofuncional sobre adherentes de zinc puro, y encontró como el espesor de la película de silano formada es independiente del tiempo de inmersión y aumenta con la concentración de silano. Este mismo autor estudió, en otro trabajo¹³¹, la influencia del tiempo de curado a una temperatura dada para películas de bis-silano, según el cual, al aumentar el tiempo de curado se obtenía un mayor entrecruzamiento de la película de silano.

2.7. REFERENCIAS

- ¹ S.R. Hartshorn. Structural adhesives. Chemistry and Technology. Plenum Press. New York (1986).
- ² J. Miron, I. Skeist. History of adhesives. Journal Macromolecular Science. Pure and Applied Chemistry **A15** (1981) 1151-1163
- ³ M. Madrid. Introducción. Tecnología de la Adhesión. Loctite. Madrid (2000)
- ⁴ J.L. Cotter, M.G.D. Hockney. Metal joining with adhesives. International Metallurgical Reviews **19** (1974) 103-115
- ⁵ M.J. Troughton. Adhesive Bonding. Handbook of plastics joining. Second Edition. Elsevier. United Kingdom (2008)
- ⁶ M. Madrid. Documentación Seminario sobre adhesivos. Loctite. Madrid (2005)
- ⁷ E.R. Burnett, W.B. Nordlander, N.Y. Schenectady. Oxygenated polymerizable acrylic acid type esters and methods of preparing and polymerizing the same. United States Patent Office. 2,628,178 (1953)
- ⁸ V.K. Krieble. Compositions containing hydroperoxide polymerization catalyst and acrylate acid diester. US Patent. 2,895,950 (1959)
- ⁹ B. George, F. Touyeras, Y. Grohens, J. Vebrel. Spectroscopic and mechanical evidence of the influence of the substrate on an anaerobic adhesive cure. International Journal of Adhesion & Adhesives **17** (1997) 121-126.
- ¹⁰ Loctite Worldwide Design Handbook. Segunda Edición (Español). Loctite. Munich (1998)
- ¹¹ W.D. Emmons. Anaerobic adhesive and/or sealing compositions comprising dicyclopentenylxyethyl(meth)acrylates. US Patent 4,234,711 (1980)
- ¹² R.D. Rich. British Patent 1,546,468 (1979)
- ¹³ M. Madrid. Modelización del comportamiento reológico de los adhesivos anaeróbicos. Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid (2004)

- ¹⁴ M. Madrid, J.M. Martín Martínez. Adhesivos y selladores reactivos. Tecnología de la Adhesión. Loctite. Madrid (2000)
- ¹⁵ E.M. Petrie. Handbook of Adhesives and Sealants. McGraw-Hill. New York (2000)
- ¹⁶ D. Raftery, M.R. Smyth, R.G. Leonard. Investigations into the cumene hydroperoxide based cure chemistry of anaerobic adhesives. International Journal of Adhesion & Adhesives **7** (1997) 349-352
- ¹⁷ F.J. Valle, J. Lesmes. Tecnologías relacionadas con los adhesivos y los selladores. Tecnología de la Adhesión. Loctite. Madrid (2000)
- ¹⁸ P. Cognard. Technical characteristics and testing methods for adhesives and sealants. Handbook of Adhesives and Sealants. Elsevier **1** (2005) 21-99
- ¹⁹ U.V. Pertsev, E.A. Smirnov, L.S. Lebedev. Soviet Patent 830602-A (1982)
- ²⁰ A. Higgins. Adhesive bonding of aircraft structures. International Journal of Adhesion & Adhesives **20** (2000) 367-376
- ²¹ T. Sekercioglu. Shear strength estimation of adhesively bonded cylindrical components under static loading using the genetic algorithm approach. International Journal of Adhesion & Adhesives **25** (2005) 352-357
- ²² A.M. Pereira, J.M. Ferreira, F.V. Antunes, P.J. Bártolo. Analysis of manufacturing parameters on the shear strength of aluminium adhesive single-lap joints. Journal of Materials Processing Technology **210** (2010) 610-617
- ²³ D.W. Seo, J.K. Lim. Tensile, bending and shear strength distributions of adhesive-bonded butt joint specimens. Composites Science and Technology **65** (2005) 1421-1427
- ²⁴ E. Ferrier, M. Quiertant, K. Benzarti, P. Hamelin. Influence of the properties of externally bonded CFRP on the shear behavior of concrete/composite adhesive joints. Composites Part B **41** (2010) 354-362
- ²⁵ C. Borsellino, L. Calabrese, G. Di Bella, A. Valenza. Comparisons of processing and strength properties of two adhesive systems for composite joints. International Journal of Adhesion & Adhesives **27** (6) (2007) 446-457
- ²⁶ M. Yoneno, T. Sawa, Y. Motegi. Axisymmetric stress analysis and strength of bonded shrink-fitted joints of solid shaft subjected to torsional loads. JSME International Journal. Series A. Solid Mechanics and Materials Engineering **41** (4) (1998) 517-524

- ²⁷ H. Kawamura, T. Sawa, M. Yoneno, T. Nakamura. Effect of fitted position on stress distribution and strength of a bonded shrink fitted joint subjected to torsion. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **23** (2003) 131-140
- ²⁸ P. Portillo, D.J. Kreiner, D.T. Lancey. Torsional fatigue behavior of adhesively joined tubes. *Journal of Materials Processing Technology* **191** (2007) 339-341
- ²⁹ T. Sekercioglu, C. Meran. The effects of adherend on the strength of adhesively bonded cylindrical components. *Materials and Design* **25** (2004) 171-175
- ³⁰ D. Croccolo, M. De Agostinis, N. Vincenzi. Static and dynamic strength evaluation of interference fit and adhesively bonded cylindrical joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **30** (5) (2010) 359-366
- ³¹ M.A. Martínez, F. Velasco, J. Abenojar, M. Pantoja, J.C. Del Real. Analytical solution to calculate the stress distribution in pin-and-collar simples bonded with anaerobic adhesives (following ISO 10123 standard). *International Journal of Adhesion & Adhesives* **28** (2008) 405-410
- ³² J.C. Suárez. Degradación de Uniones Adhesivas. Mecanismos de Fallo. II Curso de Uniones Adhesivas Estructurales en Materiales Metalicos y Compuestos. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid (1998)
- ³³ M.R. Bowditch, D. Hiscock, D.A. Moth. The relationship between hydrolytic stability of adhesive joints and equilibrium water content. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **11** (1991) 163-169
- ³⁴ D.M. Brewis, J. Comyn, J.L. Tegg. The durability of some epoxide adhesive-bonded joints on exposure to moist warm air. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **1** (1980) 35-39
- ³⁵ F. Kadioglu, M. Es-Souni, S. Hınıslıoğlu. The effect of temperature increase on the stress concentrations of adhesive joints. *Journal of Advanced Materials* **37** (2005) 21-24
- ³⁶ S. Ebnesajjad. Durability of adhesive bonds. *Adhesives Technology Handbook*. Second Edition. William Andrew. New York (2008)
- ³⁷ G.D. Davis. Durability of Adhesive Joints. *Handbook of Adhesive Technology*. A. Pizzi, K.L. Mittal (Eds). Marcel Dekker. New York (2003) 273-292

- ³⁸ J. Comyn. Kinetics and mechanism of environmental attack. Durability of Structural Adhesives. A.J. Kinloch (Ed). Applied Science Publishers. London (1983) 85-131
- ³⁹ M.R. Bowdicht. The durability of adhesive joints in the presence of water. International Journal of Adhesion & Adhesives **16** (1996) 73-79
- ⁴⁰ J.D. Venables. Adhesion and durability of metal-polymer bonds. Journal of Materials Science **19** (1984) 2431-2453
- ⁴¹ J.S. Crompton. Interfacial properties and stability in bonded aluminium. Journal of Materials Science **24** (1989) 1575-1581
- ⁴² J. Comyn, D.M. Brewis, S.T. Tredwell. Bonding of Aluminium Alloy with some Phenolic Adhesives and a Modified Epoxide Adhesive, and Strength Changes on Exposure to Moist Air at 50°C. Journal of Adhesion **21** (1987) 59-78
- ⁴³ N. Nishiyama, K. Suzuki, H. Yoshida, H. Teshima, K. Nemoto. Hydrolytic stability of methacrylamide in acidic aqueous solution. Biomaterials **25** (2004) 965-969
- ⁴⁴ S.H. Park, I.D. Chung, A. Hartwig, B.K. Kim. Hydrolytic stability and physical properties of waterborne polyurethane based on hydrolytically stable polyol. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **305** (2007) 126-131
- ⁴⁵ D.M. Brewis, J. Comyn, R.J.A. Shalash. The effect of moisture and temperature on the properties of an epoxide-polyamide adhesive in relation to its performance in single lap joints. International Journal of Adhesion & Adhesives **2** (1982) 215-222
- ⁴⁶ M. Pantoja, J. Abenojar, B. Fernández, M.A. Martínez. Comportamiento de las uniones adhesivas elásticas frente al calor y la humedad. IX Congreso Nacional de Materiales. Vigo (2006)
- ⁴⁷ Historic congressional study: Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Supplement to Materials Performance (2002)
- ⁴⁸ J. Regojo, F. Recalde, J. Ruiz, S. Tárrago. Los nuevos materiales en los automóviles. Escuela Superior de Ingenieros Industriales. Universidad de Navarra (2000)
- ⁴⁹ J.A. González. Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CSIC. Madrid (1989) 230-264
- ⁵⁰ S. Feliu, M.C. Andrade. Corrosión y protección metálicas. Vol. 1. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid (1991)

- ⁵¹ B. Beverskog, I. Puigdomenech. Revised pourbaix diagrams for zinc at 25-300 °C. *Corrosion Science* **39** (1997) 107-114
- ⁵² X.G. Zhang. Corrosion and electrochemistry of zinc. Plenum Press. New York (1996)
- ⁵³ C. Biddulph, M. Marzano. Zinc plating. *Metal Finishing* **105** (10) (2007) 282-290
- ⁵⁴ K.Aramaki. Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium (III) chloride and sodium silicate. *Corrosion Science* **44** (2002) 871-886
- ⁵⁵ S. Jain, R.G. Buchheit. The effect of chromates and chromate conversion coatings on the corrosion of cast Al-Si alloy 356 and Al-SiCu alloy 380. *Corrosion and Protection of Light Metal Alloys*. The Electrochemical Society, Inc. New Jersey (2004)
- ⁵⁶ D.G. Barceloux. Chromium. *Clinical Toxicology* **37** (2) (1999) 173-194
- ⁵⁷ S.A. Katz, H. Salem. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. *Journal of Applied Toxicology* **13** (3) (1993) 217-224
- ⁵⁸ J.R. Bucher, K. Abdo. National toxicology program studies of hexavalent chromium. *Toxicological Sciences* **72** (1) (2003) 281
- ⁵⁹ G.V. Iyengar. Nutritional Chemistry of chromium. *Science of the Total Environment* **86** (1989) 69-74
- ⁶⁰ R.A. Anderson. Essentiality of chromium in humans. *Science of the Total Environment* **86** (1989) 75-81
- ⁶¹ W.E. Rinehart. Recapitulation. *Science of the Total Environment* **86** (1989) 191-193
- ⁶² M.D. Cohen, B. Kargacin, C.B. Klein, M. Costa. Mechanism of chromium carcinogenicity and toxicity. *Critical Reviews Toxicology* **23** (1993) 255-281
- ⁶³ Directiva 76/769/CEE del Consejo, de 27 de Julio de 1976, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los estados miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos. *Diario Oficial N° L262 de 27/09/1976*
- ⁶⁴ Directiva 80/1107/CEE del Consejo, de 27 de Noviembre de 1980, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes químicos, físicos y biológicos durante el trabajo. *Diario Oficial N° L 327 de 3/12/1980*
- ⁶⁵ Directiva 88/642/CEE del Consejo, de 16 de Diciembre de 1988, por la que se modifica la directiva 80/1107/CEE sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos

relacionados con la exposición a agentes químicos, físicos y biológicos durante el trabajo.

Diario Oficial N° L 356 de 24/12/1988

⁶⁶ J. Hilary, P. Stephen, S. Leonard. Establishing an occupational exposure limit for hexavalent chromium in the European Union. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **26** (1997) S72-S76

⁶⁷ Directiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de septiembre de 2000 relativa a los vehículos al final de su vida útil. *Diario Oficial N° L269 de 21/10/2000*

⁶⁸ Directiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de enero de 2003 sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. *Diario Oficial N° L37 de 13/2/2003*

⁶⁹ Directiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de Enero de 2003 sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. *Diario Oficial N° L 37 de 13/2/2003*

⁷⁰ Y. Cohen, A.M. Winer, L. Creelman, C. Mabuni. A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews. Environmental Science and Technology* **29** (1999) 1-46

⁷¹ Documentación Galol: Conferencias. Tratamientos superficiales exentos de Cr (VI). Toledo (2001-2002)

⁷² E.P. Bellido. Comportamiento en la atmósfera del recubrimiento 55% Al-Zn sobre acero. Comparación con el recubrimiento galvanizado. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1995).

⁷³ F.W. Eppensteiner, M.R. Jenkins. Chromate conversion coatings. *Surface Treatments* **105** (2007) 413-424

⁷⁴ U.R. Evans. Corrosiones metálicas. Editorial Reverté, S.A. Barcelona (1987)

⁷⁵ M.A. Aboudzadeh, S.M. Mirabedini, M. Atai. Effect of silane-based treatment on the adhesion strength of acrylic lacquers on the PP surfaces. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **27** (2007) 519-526

⁷⁶ E.P. Plueddemann. Silane Coupling Agents. Plenum Press. New York (1991)

⁷⁷ P. Puomi, H. Fagerholm. Characterization of hot-dip galvanizad (HDG) steel treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane and γ -aminopropyltriethoxylilane. *Journal Adhesion Science Technology* **15** (8) (2001) 869-888

- ⁷⁸ D. Zhu, W.J. van Ooij. Enhanced corrosion resistance of AA2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Electrochimica Acta* **49** (2004) 1113-1125
- ⁷⁹ N. Kaki. Trivalent chrome conversion coating for zinc and zinc alloys. *Surface Treatments* **105** (10) (2007) 425-435
- ⁸⁰ S. Feliu, V. Barranco. Study of degradation mechanisms of a protective lacquer film formulated with phosphating reagents applied on galvanized steel, galvalume and galfan in exposure to UV/condensation test. *Surface & Coatings Technology* **182** (2004) 251-260
- ⁸¹ A.S. Akhtar, P.C. Wong, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. Microstructural effects on the formation and degradation of zinc phosphate coating on 2024-Al alloy. *Applied Surface Science* **254** (2008) 4813-4819
- ⁸² W. Wichelhaus. Phosphating process. *Metal Finishing* **99** (7) (2001) 73-74
- ⁸³ H. Leidheiser Jr, M. De Costa, R.D. Granata. Corrosion behaviour of steel pre-treated with silanes. *Corrosion* **43** (1987) 382-387
- ⁸⁴ J.B. Bajat, V.B. Miskovic-Stankovic, J.P. Popic, D.M. Drazic. Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphate hot-dip galvanized steel. *Progress in Organic Coatings* **63** (2008) 201-208
- ⁸⁵ L. Bi-lan, L. Jin-tang, K. Gang. Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing. *Surface Coatings & Technology* **202** (2008) 1831-1838
- ⁸⁶ X. Yu-yet, L. Bi-lan. Effect of silicate pretreatment, post-sealing and additives on corrosion resistance of phosphated galvanized steel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **17** (2007) 1248-1253
- ⁸⁷ M.A. Arenas, A. Conde, J.J. Damborenea. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate. *Corrosion Science* **44** (2002) 511-520
- ⁸⁸ T.A. Markley, M. Forsyth, A.E. Hughes. Corrosion protection of AA2024-T3 using rare earth diphenyl phosphates. *Electrochimica Acta* **52** (2007) 4024-4031
- ⁸⁹ F. Blin, S.G. Leary, G.B. Deacon, P.C. Junk, M. Forsyth. The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors. *Corrosion Science* **48** (2006) 404-419

- ⁹⁰ M.A. Arenas, C. Casado, V. Nobel-Pujol, J.J. Damborenea. Influence of the conversion coating on the corrosion of galvanized reinforcing steel. *Cement & Concrete Composites* **28** (2006) 267-275
- ⁹¹ K. Aramaki. Improvement in self-healing ability of a protective film consisting of hydrated cerium (III) oxide and sodium phosphate layers on zinc. *Corrosion Science* **45** (2003) 451-464
- ⁹² K. Aramaki. Self-healing protective films prepared on zinc electrodes by treatment in a cerium (III) nitrate solution and modification with sodium phosphate and calcium or magnesium nitrate. *Corrosion Science* **45** (2003) 2361-2376
- ⁹³ M.A. Arenas, I. García, J.J. Damborenea. X-ray photoelectron spectroscopy study of the corrosion behaviour of galvanised steel implanted with rare earths. *Corrosion Science* **46** (2004) 1033-1049
- ⁹⁴ H. Wang, R. Akid. Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anticorrosion sol-gel coating on mild steel. *Corrosion Science* **50** (2008) 1142-1148
- ⁹⁵ A. Pepe, P.G. Galliano, R. Boerio. Obtención y caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por sol-gel sobre fundiciones. *Jornadas SAM 2000-IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga* (2000) 871-877
- ⁹⁶ A. Conde, A. Durán, J.J. Damborenea. Protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio mediante recubrimientos sol-gel. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **41** (2002) 319-323
- ⁹⁷ D. Zhu, W.J. van Ooij. Enhanced corrosion resistance of AA2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Electrochimica Acta* **49** (2004) 1113-1125
- ⁹⁸ O. Sanctus, L. Gómez, N. Pellegrini. Protective glass coating on metallic substrates. *Journal of Non-Crystalline Solid* **21** (1990) 338-343
- ⁹⁹ C. Park, S.E. Lowther, J.G. Smith, J.W. Connell, P.M. Hergenrother, T.L. St. Clair. Polyimide-silica hybrids containing novel phenylethynyl imide silanes as coupling agents for surface-treated titanium alloy. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **20** (2000) 457-465
- ¹⁰⁰ E.P. Plueddemann. Reminiscing on silane coupling agents. *Journal of Adhesion Science and Technology* **5** (1991) 261-277

- ¹⁰¹ K.L. Ohashi, S.A. Yerby, R.H. Dauskardt. Effects of an adhesion promoter on the debond resistance of a metal-polymethylmethacrylate interface. *Journal of Biomedical Materials Research* **54** (2001) 419-427
- ¹⁰² M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson. Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminium alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. *Progress in Organic Coatings* **57** (2006) 307-313
- ¹⁰³ M. Esfandeh, S.M. Mirabedini, S. Pazokifard, M. Tari. Study of silicone cating adhesion to an epoxy undercoat using silane compounds. Effect of silane type and application method. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **302** (2007) 11-16
- ¹⁰⁴ P.G. Pape, E.P. Plueddemann. Methods for improving the performance of silane coupling agents. *Journal of Adhesion Science and Technology* **5** (1991) 831-842
- ¹⁰⁵ B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta. Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution. *Journal Adhesion Science and Technology* **6** (1992) 193-206.
- ¹⁰⁶ C.J. Mitchell, G. Uang, J.J. Senkevich. Adhesion aspects of poly(p-xylylene) to SiO₂ surfaces using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Journal Adhesion Science Technology* **20** (2006) 1637-1647
- ¹⁰⁷ P. Walker. Organosilanes as adhesion promoters. *Journal Adhesion Science and Technology* **5** (1991) 279-305
- ¹⁰⁸ H. Woo, P.J. Reucroft, R.J. Jacob. Electrodeposition of organofunctional silanes and its influence on structural adhesive bonding. *Journal of Adhesion Science and Technology* **7** (1993) 681-697
- ¹⁰⁹ F.D. Osterholtz, E.R. Pohl. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. *Journal Adhesion Science Technology* **6** (1992) 127-149
- ¹¹⁰ W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi. Corrosion protection properties of organofunctional silanes. An overview. *Tsinghua Science and Technology* **10** (2005) 639-664
- ¹¹¹ W. Yuan, W.J. van Ooij. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrate. *Journal of Colloid and Interface Science* **185** (1997) 197-209

- ¹¹² Silane coupling agents: Connecting across boundaries. Gelest Inc. (2006)
- ¹¹³ B. Arkles, J.R. Steinmetz. Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. *Journal Adhesion Science Technology* **6** (1) (1992) 193-206
- ¹¹⁴ D. Zhu, W.J. Van Ooij. Structural characterization of bis-[trimethoxysilylpropyl] tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal Adhesion Science and Technology* **16** (9) (2002) 1235-1260
- ¹¹⁵ J.P. Matinlinna, J.E. Dahl, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. The effect of trialkoxysilane coupling agent coatings on E-glass fibers on the flexural properties of fiber-reinforced composites. *Silanes and Other Coupling Agents*. K.L. Mittal (Ed). VSP/Brill. Leiden. **4** (2007) 83-97
- ¹¹⁶ A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions. Composition of the films formed. *Progress in Organic Coatings* **54** (2005) 322-331.
- ¹¹⁷ D. Zhu, W.J. van Ooij. Enhanced corrosion resistance of AA2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Electrochimica Acta* **49** (2004) 1113-1125
- ¹¹⁸ V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 NaCl solution. *Progress in Organic Coatings* **53** (2005) 153-168
- ¹¹⁹ J.P. Matinlinna, M. Özcan, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. The effect of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and vinyltriisopropoxysilane and tris(3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurate on the shear bond strength of composite resin to titanium metal. *Dental Materials* **20** (2004) 804-813
- ¹²⁰ W. Yuan, W.J. van Ooij. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. *Journal of Colloid and Interface Science* **185** (1997) 197-209
- ¹²¹ W.J. van Ooij, T. Child. Protecting metals with silane coupling agents. *Chemtech* **28** (1998) 26-35
- ¹²² P. Puomi, H.M. Fagerholm. Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with UPS, VS and Tetrasulfide. *Journal Adhesion Science and Technology* **15** (2001) 509-533

- ¹²³ M.F. Montemor, A.M. Cabral, M.L. Zheludevich, M.G.S. Ferreira. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with bis-functional silanes modified with microsilica. *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 2875-2885
- ¹²⁴ W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. *Progress in Organic Coatings* **54** (2005) 276-284
- ¹²⁵ W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 4240-4250
- ¹²⁶ D. Zhu. Corrosion protection of metals by silane surface treatment. Tesis Doctoral. Universidad de Cincinnati (2002)
- ¹²⁷ J.C. del Real, M.C. de Santayana, J. Abenojar, M.A. Martinez. Adhesive bonding of aluminium with structural acrylic adhesives: durability in wet environments. *Journal of Adhesion Science and Technology* **20** (2006) 1801-1818
- ¹²⁸ A. Sabata, B.A. Knuppel, W.J. Van Ooij. ToFSIMS Studies of cleaning procedures and silanes surface treatments of steel. *Journal of Testing and Evaluation* **23** (1995) 119-125
- ¹²⁹ T.F. Child, W.J. van Ooij. Protecting metals with silane coupling agents. *Chemtech* **28** (1998) 26-34
- ¹³⁰ W. Yuan, W.J. van. Ooij. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. *Journal of Colloid and Interface Science* **185** (1997) 197-209
- ¹³¹ D. Zhu, W.J. Van Ooij. Structural characterization of bis-[trimethoxysilylpropyl] tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal Adhesion Science and Technology* **16** (2002) 1235-1260

Capítulo III

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Capítulo III:

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Mediante el estudio del proceso de hidrólisis de las disoluciones de silano por FTIR-ATR y ^1H RMN se han optimizado los tiempos de hidrólisis mínimos requeridos para poder asegurar una adecuada unión entre el silano y el adherente. Una vez seleccionadas las disoluciones que a priori pueden ofrecer unas mejores prestaciones en cuanto a velocidad de hidrólisis para asegurar un número mínimo de grupos SiOH y estabilidad de la disolución, se ha llevado a cabo el estudio superficial de las películas de silano formadas a partir de esas disoluciones sobre la superficie objeto de estudio (acero electrozincado). Finalmente, para poder evaluar el comportamiento de estos recubrimientos, se realizaron ensayos mecánicos, tanto bajo condiciones normales de temperatura y humedad (25 °C y 30% HR), como después de mantener las uniones bajo condiciones adversas (60 °C y 95% HR), y se compararon los resultados obtenidos con los observados para adherentes electrozincados pasivados con cromo. El procedimiento experimental seguido para el estudio de las distintas disoluciones de silano, así como de las diferentes películas preparadas a partir de las mismas se esquematiza en la Figura 3.1.

3.1. MATERIALES

3.1.1. ADHERENTES

Se han empleado como adherentes pletinas de acero F1150 de 100x25x3 mm³, cuya composición química se puede ver en la Tabla 3.1. Estas pletinas han sido recubiertas con:

- a) Zinc electrodepositado
- b) Zinc electrodepositado seguido de un pasivado con Cr (III)
- c) Zinc electrodepositado seguido de un pasivado con Cr (VI)

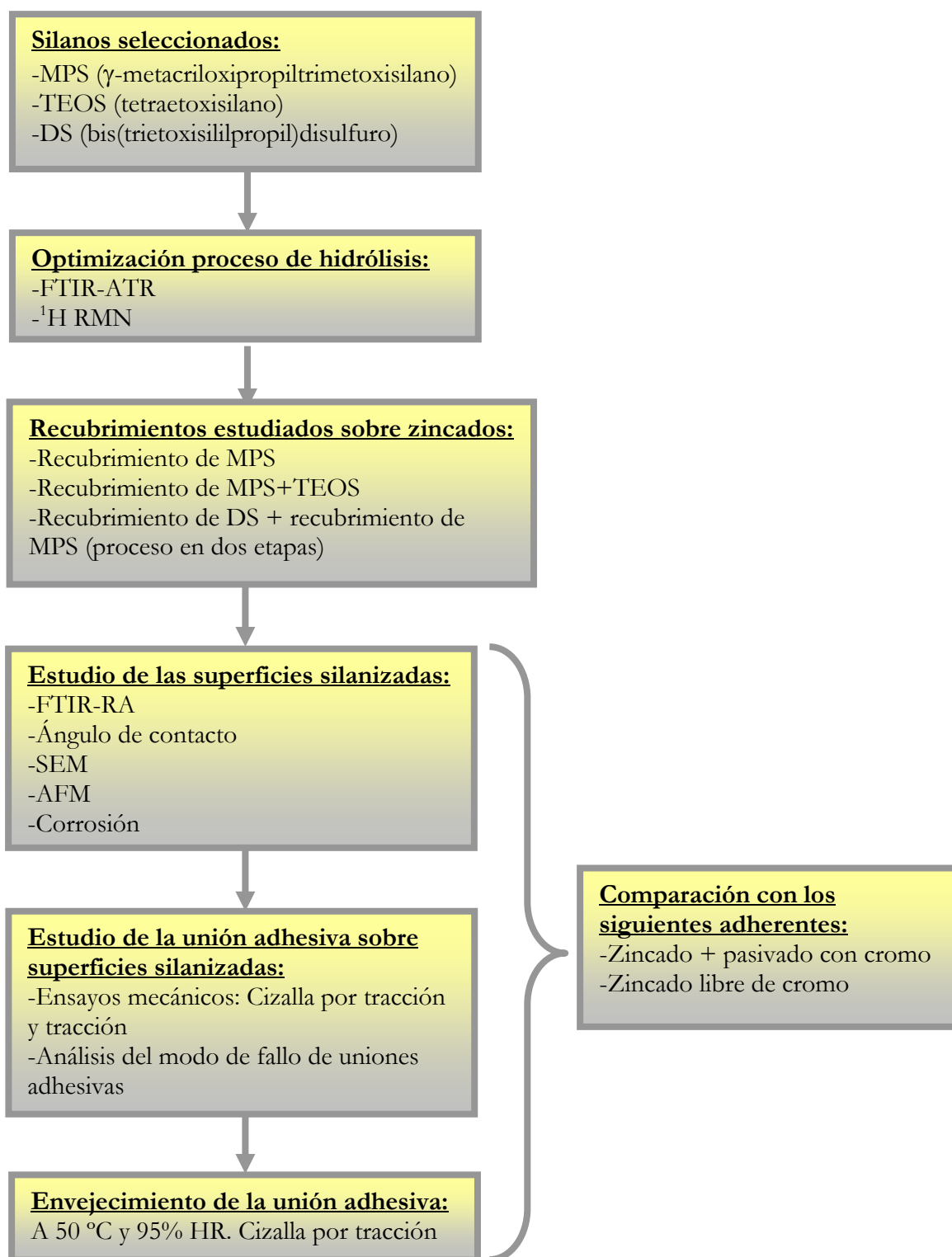


Figura 3.1. Esquema seguido para el procesado de las distintas disoluciones de silano y de los recubrimientos desarrollados a partir de las mismas

Estos recubrimientos han sido realizados por Finitec Electrolisis^a. Las piezas pasivadas se utilizaron exclusivamente como blanco para comparar los resultados obtenidos con los de las piezas electrozincadas modificadas superficialmente con silano.

Tabla 3.1. Composición química en peso del acero F1150

C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	S
0.52/0.60	0.40máx	0.60/0.90	0.03máx	0.40máx	0.10máx	0.40máx	0.035máx

En la Figura 3.2 se observan las micrografías de las secciones transversales correspondientes al acero electrozincado sin cromo y con Cr (III) y Cr (VI) obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) *Philips XL-30*. En cada micrografía, de derecha a izquierda, se puede ver el acero, la capa de zinc y la capa de cromo en aquellos casos en los que está presente (Zn + Cr (III) y Zn + Cr (VI)).

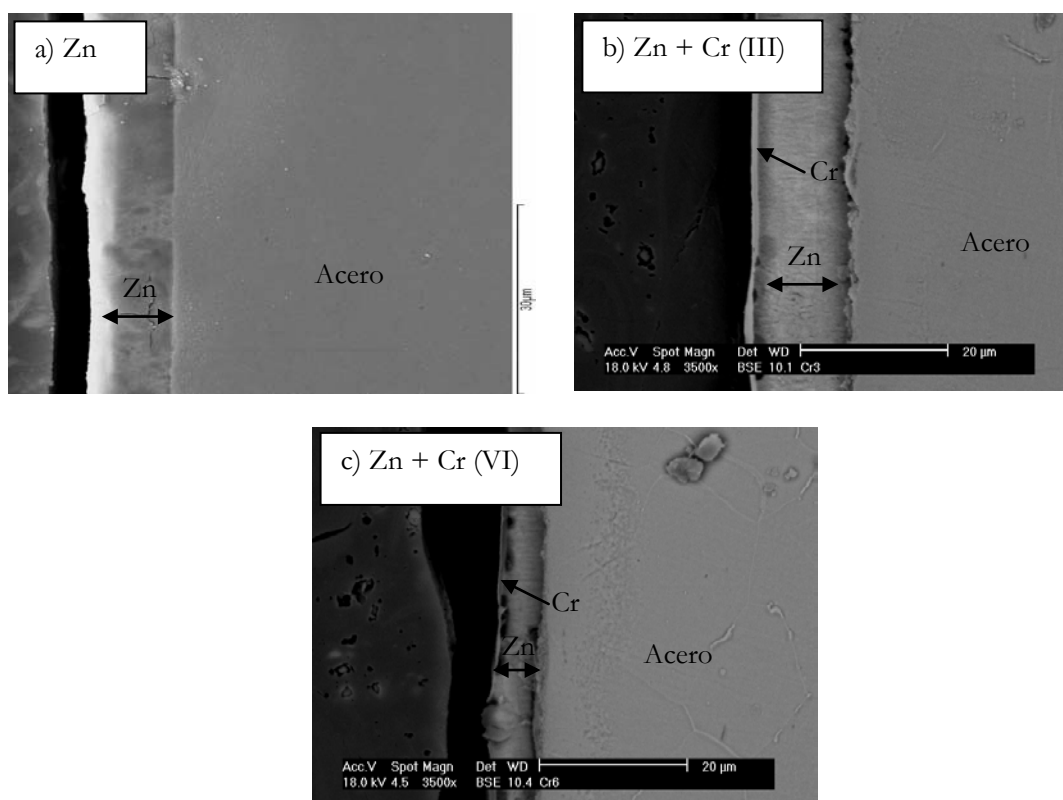


Figura 3.2. Micrografías electrónicas de barrido de un acero electrozincado a) sin cromo, y pasivados con b) Cr (III) y c) Cr (VI)

^a <http://www.finitec-electrolisis.com>

El espesor de los recubrimientos se ha determinado con un medidor de espesores de Elcomer Instruments, modelo 456, con el que se mide el espesor global del recubrimiento (tanto la capa de zincado como el pasivado con cromo) y con MEB. La Tabla 3.2 se muestran los datos comparativos para ambas técnicas de medida.

Tabla 3.2. Valores de los espesores de recubrimiento medidos mediante un medidor de espesores (espesor global) y MEB

Material	Recubrimiento	Espesor global (μm)	Espesor MEB (μm)
Acero Zn	Zn	6.14 ± 0.32	6.20 ± 0.11
Acero Zn + pasivado Cr (III)	Zn	12.37 ± 0.97	12.40 ± 0.40
	Cr (III)		0.51 ± 0.09
Acero Zn + pasivado Cr (VI)	Zn	5.93 ± 1.05	5.45 ± 0.51
	Cr (VI)		0.35 ± 0.10

Estudios previos llevados a cabo por M. Madrid¹, proponen la necesidad de aplicar un tratamiento previo a la formación de la unión adhesiva, consistente en un lijado de las superficies y posterior desengrase con acetona, o un decapado químico con un ácido mineral diluido y un posterior desengrase con acetona; en ambos casos, con el fin de eliminar posibles capas débiles de suciedad, corrosión o capas de hidratación. Los ensayos mecánicos llevados a cabo tras ambos tratamientos y el posterior tratamiento estadístico de los datos mostró que ambas preparaciones eran igual de válidas.

En base a lo comentado, en este trabajo se ha decidido utilizar, como proceso común a todos los adherentes, independientemente del estudio realizado sobre ellos, su limpieza con acetona para eliminar los restos del aceite empleado durante el almacenaje de las piezas. A continuación, se lleva a cabo el lijado de las superficies con papel de grano 1000, seguido de la limpieza de las mismas nuevamente con acetona para eliminar los restos originados por el lijado. Finalmente, las piezas se limpian con un desengrasante alcalino^{2,3} (TURCO 4215-S). La disolución acuosa desengrasante se ha preparado con una concentración de 40 g/L a 65 °C y las piezas se mantuvieron sumergidas en ella durante 5 min. Terminado este proceso, se aclararon con abundante agua y se secaron.

Los valores medios de rugosidad de las superficies estudiadas se muestran en la Tabla 3.3, y han sido obtenidos a partir de un rugosímetro HOMMELTESTER T8000 provisto de un palpador de diamante.

Tabla 3.3. Valores medios de rugosidad (Ra) de las superficies lijadas y limpias con acetona

Material	Rugosidad media (Ra)
Acero Zn	0.37 ± 0.14
Acero Zn + pasivado Cr (III)	0.33 ± 0.09
Acero Zn + pasivado Cr (VI)	0.32 ± 0.03

3.1.2. ADHESIVOS

El adhesivo empleado en este trabajo es el LOCTITE® 638, el cual, ha sido cedido por Henkel- Adhesive Technologies. Es un adhesivo de curado anaeróbico, con una composición química de tipo uretano metacrilato. Es monocomponente, con alta viscosidad y recomendado para aplicaciones donde se exija una alta resistencia para la retención de superficies metálicas ajustadas, evitando el aflojamiento producido por impactos y/o vibraciones⁴. Según el fabricante, el comportamiento mecánico de este adhesivo ofrece valores de resistencia a cizalla iguales o superiores a 25 MPa, cuando es ensayado en uniones anillo-pasador de acero.



Figura 3.3. Velocidad de curado según la holgura⁵

La velocidad de curado de este tipo de adhesivo depende de la holgura con la que se trabaja (Figura 3.3), del adherente empleado (Figura 3.4) y de la temperatura a la que tiene lugar el curado (Figura 3.5). Así, los mayores valores de resistencia sobre adherentes de acero (Figura 3.3) se consiguen para holguras de 50 μm . Al aumentar la holgura, aumenta el tiempo de curado necesario para alcanzar la máxima resistencia⁶.

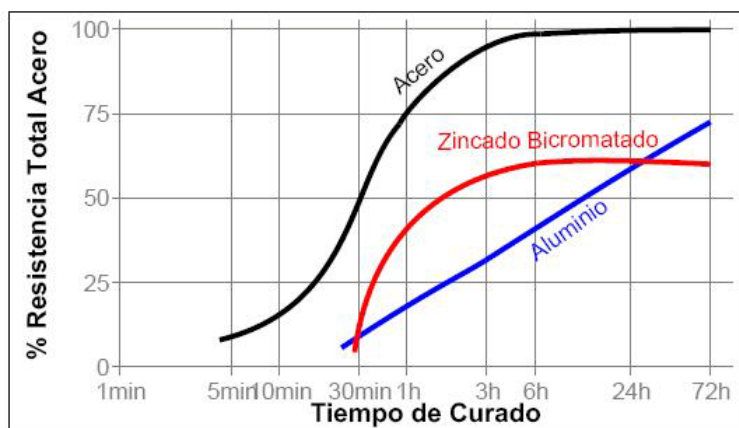


Figura 3.4. Velocidad de curado según el tipo de adherente⁵

El adherente sobre el que se prepara la unión adhesiva también juega un papel muy importante (Figura 3.4). Los mayores valores de resistencia se consiguen sobre adherentes de acero en cortos tiempos de curado, mientras que sobre adherentes de aluminio o zincado son requeridos mayores tiempos de curado, y en el caso del zincado la máxima resistencia alcanzada es prácticamente la mitad de la alcanzada sobre adherentes de acero.

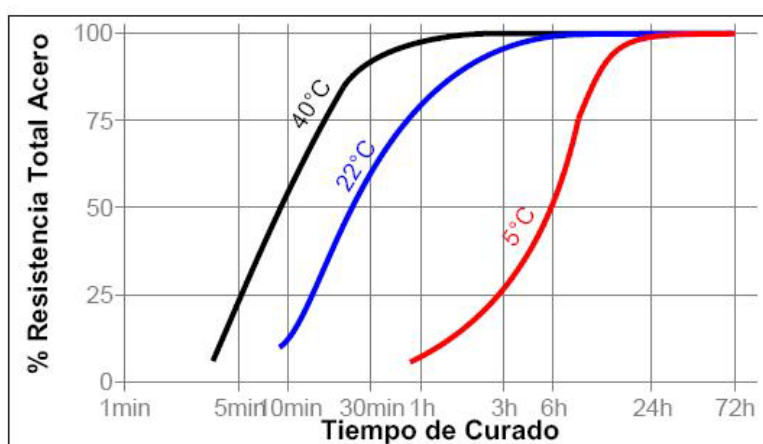


Figura 3.5. Velocidad de curado según la temperatura⁵

En cuanto a la temperatura de curado (Figura 3.5), cabe destacar que, sobre adherentes de acero, al aumentar la temperatura disminuye el tiempo de curado, alcanzándose en todos los casos la máxima resistencia.

Por otro lado, se ha empleado también el LOCTITE[®] 243. Es un adhesivo de curado anaeróbico, con una composición química de tipo éster de dimetacrilato. Es monocomponente, con viscosidad media y está diseñado para fijar y sellar componentes roscados. Está especialmente recomendado para aplicaciones sobre superficies poco activas, evitando el aflojamiento producido por impactos y/o vibraciones⁷. Según el fabricante, el comportamiento mecánico de este adhesivo ofrece valores de resistencia a cizalla iguales o superiores a 7.6 MPa, cuando es ensayado en uniones anillo-pasador de acero, aunque este adhesivo se ha empleado únicamente para llevar a cabo ensayos mecánicos de torsión, en tornillo y tuercas electrozincados tratados con las disoluciones silano seleccionadas como más óptimas. Estos ensayos serán comparados con los mismos ensayos, solo que realizados con el LOCTITE[®] 638, por lo que permitirán comprobar si los recubrimientos preparados mejoran la adhesión de distintos tipos de adhesivos anaeróbicos.

3.1.3. SILANOS

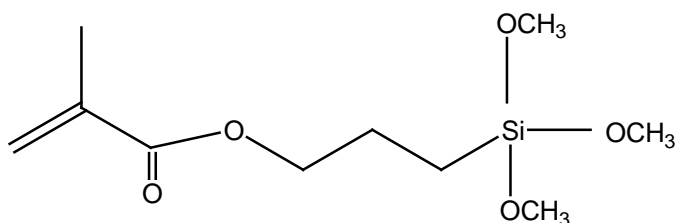
Para poder llevar a cabo este trabajo, se han seleccionado 3 silanos (Tabla 3.4): γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS, pureza aproximada del 95%), tetraetoxisilano (TEOS, pureza aproximada del 90%) y bis-(triethoxisililpropil)disulfuro (DS, pureza aproximada 90%). Todos ellos han sido proporcionados por ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Alemania). Las características técnicas y de seguridad de cada uno de ellos están disponibles en las hojas técnicas y de seguridad correspondientes⁸⁻¹⁰.

La preparación de disoluciones con estos silanos se ha hecho en base agua y/o base etanol/agua, dependiendo del silano con el que se ha trabajado. Las disoluciones en base agua son características de silanos con alta miscibilidad con el agua debido a que presentan funcionalidades hidrofílicas (por ejemplo, los grupos acriloxi). Las segundas son características de silano con un alto carácter hidrofóbico.

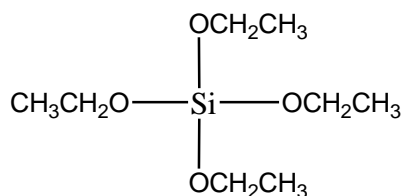
En todos los casos, el porcentaje en volumen de silano de las disoluciones estudiadas por FTIR-ATR y ¹H RMN ha sido del 1%, excepto para la disolución con el silano TEOS, que ha sido del 0.3%. El pH del agua empleada para preparar las disoluciones se ha ajustado

con ácido acético o hidróxido sódico 0.1 M. Finalmente se adiciona el silano, bien al agua desionizada o bien, a la mezcla etanol/agua manteniéndolo en agitación.

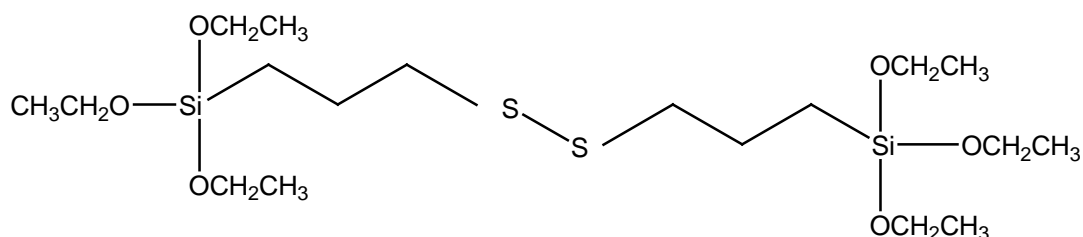
Tabla 3.4. Silanos seleccionados y sus estructuras químicas



γ -Metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS, $C_{10}H_{20}O_5Si$)



Tetraetoxisilano (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$)



Bis(triethoxisililpropil)disulfuro (DS, $C_{18}H_{42}O_6S_2Si_2$)

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISTINTAS DISOLUCIONES DE SILANO

Como se ha comentado anteriormente, se ha trabajado con tres silanos distintos (MPS, TEOS y DS), a partir de los cuales se han preparado distintos tipos de disoluciones (Figura 3.6).

Todas las disoluciones con las que se ha trabajado aparecen resumidas en la Figura 3.6 y han sido caracterizadas mediante FTIR-ATR. Este estudio permite conocer de forma rápida y sencilla las condiciones más óptimas para la aplicación de una disolución de silano sobre un adherente metálico, para lo cual es necesario conocer como afecta el pH y la presencia de etanol a la velocidad de hidrólisis y condensación de dichas disoluciones. Así, a partir de este estudio, se pueden establecer las condiciones bajo las cuales es más adecuada su aplicación sobre una superficie en función de su pH, presencia de etanol, y relación etanol/agua empleada. Algunas de ellas han sido también caracterizadas por ^1H RMN, pudiendo conseguir información más detallada de los procesos que están teniendo lugar durante dicha hidrólisis.

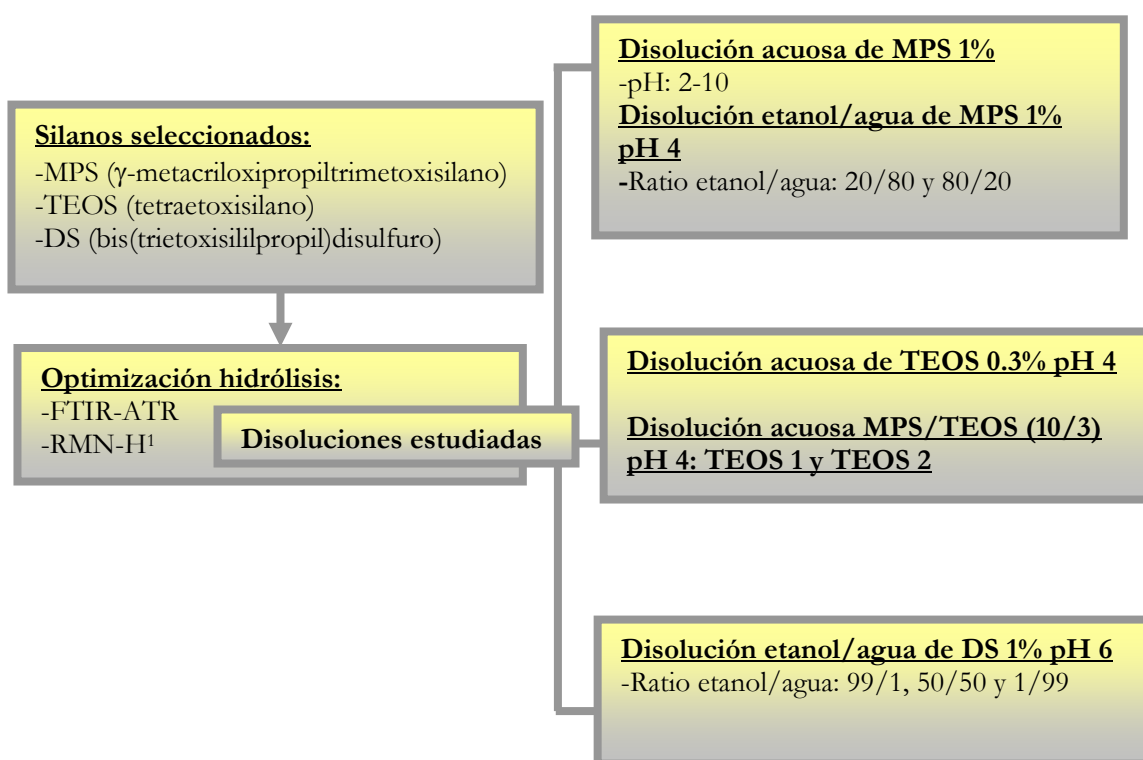


Figura 3.6. Esquema de las distintas disoluciones estudiadas para cada uno de los silanos

En la Tabla 3.5 aparecen reflejadas cada una de las disoluciones estudiadas, especificándose si el estudio se ha llevado a cabo mediante FTIR-ATR y/o ^1H RMN. Las disoluciones que han sido caracterizadas usando ambas técnicas han sido:

-Las disoluciones acuosas al 1% MPS para pH 4 y 6, con el fin de determinar en que momento todo el silano presente en la disolución está hidrolizado, como ocurre este proceso y si existen indicios de posible condensación durante el transcurso de la hidrólisis o al finalizar.

Tabla 3.5. Resumen de las distintas disoluciones de silano estudiadas por FTIR-ATR y ^1H RMN

Silano	Disolución	%silano	Ratio EtOH/H ₂ O	pH	FTIR-ATR	^1H RMN
MPS	Acuosa	1	0/100	2	✓	
				4	✓	✓
				6	✓	✓
				8	✓	
				10	✓	
	Etanol/agua	1	20/80	4	✓	✓
	Etanol/agua		80/20		✓	✓
TEOS	Acuosa	0.3	0/100	4	✓	✓
MPS/TEOS	Acuosa	(1/0.3)	0/100	4	✓	✓
DS	Etanol/agua	1	99/1	6	✓	
			50/50		✓	
			1/99		✓	

-Las disoluciones etanol/agua a pH 4 al 1% MPS para ratios 80/20 y 20/80. A partir del estudio de estas disoluciones se puede determinar la influencia del ratio etanol/agua sobre la velocidad de hidrólisis del MPS. Además, por comparación con la disolución acuosa se puede ver hasta que punto afecta la presencia de disolventes orgánicos a la hidrólisis del MPS.

-La disolución acuosa de TEOS al 0.3% y pH 4. Y las disoluciones acuosas MPS/TEOS. Se ha trabajado con dos de estas disoluciones MPS/TEOS, a las que se hará referencia como TEOS 1 y TEOS 2. En el caso de la disolución TEOS 1, se parte de una disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4, a la que se le adiciona TEOS en una relación MPS/TEOS (10/3), (ambos silanos se adicionan al mismo tiempo). En el caso de la disolución TEOS 2, se parte de una disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4, a la que se le adiciona TEOS en una relación MPS/TEOS (10/3) una vez que la disolución de MPS está totalmente hidrolizada, es decir, el silano TEOS se adiciona a los 150 min de adicionar el MPS. El estudio de estas tres últimas disoluciones permite determinar si la presencia de estos silanos de manera conjunta afecta al proceso por el cual tiene lugar la formación de los distintos intermedios de hidrólisis de ambos silanos por separado y si la presencia del silano TEOS acelera realmente los fenómenos de condensación que se están produciendo.

El estudio de las disoluciones EtOH/H₂O con el silano DS al 1% se ha llevado a cabo únicamente mediante FTIR-ATR, puesto que el seguimiento de los procesos de hidrólisis mediante ¹H RMN no ha sido posible debido al solapamiento entre las señales procedentes del disolvente y las presentes en el propio silano.

3.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER MEDIANTE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma como consecuencia de la absorción de radiación, lo que es indicativo del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en ella¹¹. Por ello, esta técnica puede ser utilizada para seguir, de forma rápida y sencilla la formación y desaparición de grupos funcionales como consecuencia de los procesos de hidrólisis y condensación que tienen lugar en las moléculas de silano presentes en cada una de las disoluciones. Esto permite estimar, una vez que la disolución de silano ha sido preparada, los tiempos mínimos requeridos para poder asegurar la presencia de grupos silanol en la disolución, aumentando las posibilidades de formar una adecuada unión entre el silano y el adherente metálico; lo cual es función de distintos parámetros, como son el pH, la concentración, el tiempo de hidrólisis, el ratio agua/disolvente orgánico, y tiempo y temperatura de secado de la película formada.

El equipo del que se dispone para realizar estos estudios es un BrukerTensor 27 de Bruker Española S.A. provisto de análisis mediante transformada de Fourier. El equipo ofrece una sensibilidad con un ratio señal-ruido mayor que 8000:1 ($5.4 \cdot 10^{-5}$ absorbancia de ruido).

Para estudiar el comportamiento del silano en disolución en función del tiempo de hidrólisis, pH, concentración y/o relación etanol/agua, se utilizó la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR). La técnica consiste en colocar la muestra líquida sobre una superficie cristalina y transparente de alto índice de refracción, de tal manera que cuando el haz de radiación infrarroja pasa de un medio más denso a uno menos denso se produce reflexión interna. Si el medio menos denso absorbe esa radiación, se produce una atenuación del haz a las longitudes de onda de las bandas de absorción.

El espectro obtenido se obtuvo con una resolución de 4 cm⁻¹ desde 4000 a 650 cm⁻¹ y 32 barridos. Los espectros finales fueron resultado de la sustracción del espectro de agua o

disolvente orgánico/agua (al pH correspondiente) al de la disolución acuosa o disolvente orgánico/agua de silano. El blanco en ambos casos, tanto para el agua como para la disolución de silano, se corresponde con el espectro del aire a cada uno de los tiempos considerados. Todos los espectros fueron normalizados con respecto a la altura de un pico invariable para una mejor comparación¹².

3.2.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (¹H RMN)

Es muy importante seguir los procesos de hidrólisis y condensación de las moléculas de silano en disolución si se pretenden comprender los mecanismos de actuación de las mismas y poder llegar, así, a optimizar las condiciones de aplicación de la disolución de silano sobre los adherentes metálicos. La RMN puede ser muy útil para conseguir este propósito, puesto que ofrece un conocimiento más profundo de los mecanismos de actuación que están teniendo lugar durante la hidrólisis de una disolución. Por ello, puede resultar de gran utilidad utilizar FTIR-ATR y ¹H RMN de manera complementaria.

Al exponer una muestra a un campo magnético determinado, los núcleos absorben energía pasando a un estado excitado. Una vez excitado el sistema, éste tenderá a recuperar su estado de equilibrio termodinámico, produciéndose interacciones entre los espines nucleares, interacciones que se traducirán en información estructural¹³.

El equipo empleado para realizar este estudio fue un espectrómetro de RMN de 500 MHz Ultrashield™ de Bruker Española S.A., y se realizaron 10 barridos. El patrón interno ha sido tetrametilsilano. La preparación de las muestras se ha llevado a cabo directamente en el tubo de resonancia, para lo cual se ha utilizado agua deuterada con una pureza del 99%. El pH de las mismas ha sido ajustado con ácido clorhídrico 0.1 M. Las muestras se prepararon para tener un volumen final en el tubo de resonancia de 0.6 ml.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE SILANO SOBRE ACERO ELECTROZINCADO

A partir de los resultados obtenidos en FTIR-ATR y ¹H RMN, se seleccionaron una serie de disoluciones como las más adecuadas para su estudio, en base a las distintas velocidades de hidrólisis observadas en cada una de ellas, por lo que se procede a recubrir

pletinas electrozincadas con dichas disoluciones para, a continuación, llevar a cabo la caracterización estructural de las mismas.

El tratamiento con las disoluciones de silano (MPS y MPS/TEOS) consiste en llevar a cabo la inmersión de las piezas en la disolución de silano durante 10 min. Pasado este tiempo, los adherentes se sacan de la disolución y se dejan escurrir durante otros 10 min al aire. Finalmente, se secan en una estufa durante 60 min a 110 °C, en lo que se ha definido como etapa de curado, durante la cual se favorecen los procesos de condensación entre la superficie metálica y la película de silano. Estas condiciones de inmersión y curado han sido seleccionadas en base a lo observado en la literatura¹⁴ y en trabajos previos realizados sobre aluminio¹⁵. En el caso de los recubrimientos formados a partir de la disolución de silano DS, se ha llevado a cabo un proceso en dos etapas¹⁶. Este proceso consiste en recubrir inicialmente con la disolución de silano DS, siguiendo el procedimiento explicado anteriormente. Una vez que las piezas silanizadas con la disolución de DS se han dejado escurrir 10 min al aire, se lleva a cabo la inmersión en la disolución de silano MPS. Terminado el tiempo de inmersión, se dejan escurrir otros 10 min al aire y a continuación, se inicia la etapa de curado en la estufa.

Las técnicas empleadas para dicha caracterización han sido Reflectancia Especular mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-RA), determinación de la Energía Superficial mediante medidas del ángulo de contacto (AC), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y ensayos electroquímicos de polarización (CP).

En la Figura 3.7 se presenta un esquema de los distintos recubrimientos desarrollados y las técnicas aplicadas a cada uno de ellos para su estudio. Además, se han especificado también los recubrimientos correspondientes a las uniones adhesivas estudiadas sobre los que se han llevado a cabo ensayos mecánicos (EM) y que se detallarán en el apartado dedicado a la caracterización de las uniones adhesivas.

En todas las superficies analizadas, el pretratamiento previo a la aplicación del silano, así como el proceso de aplicación de la disolución de silano sobre la superficie, ha sido el mismo (apartado 3.1). Si en alguno de los casos se ha modificado uno de los pasos implicados en dicho proceso, se especifica en el apartado correspondiente.

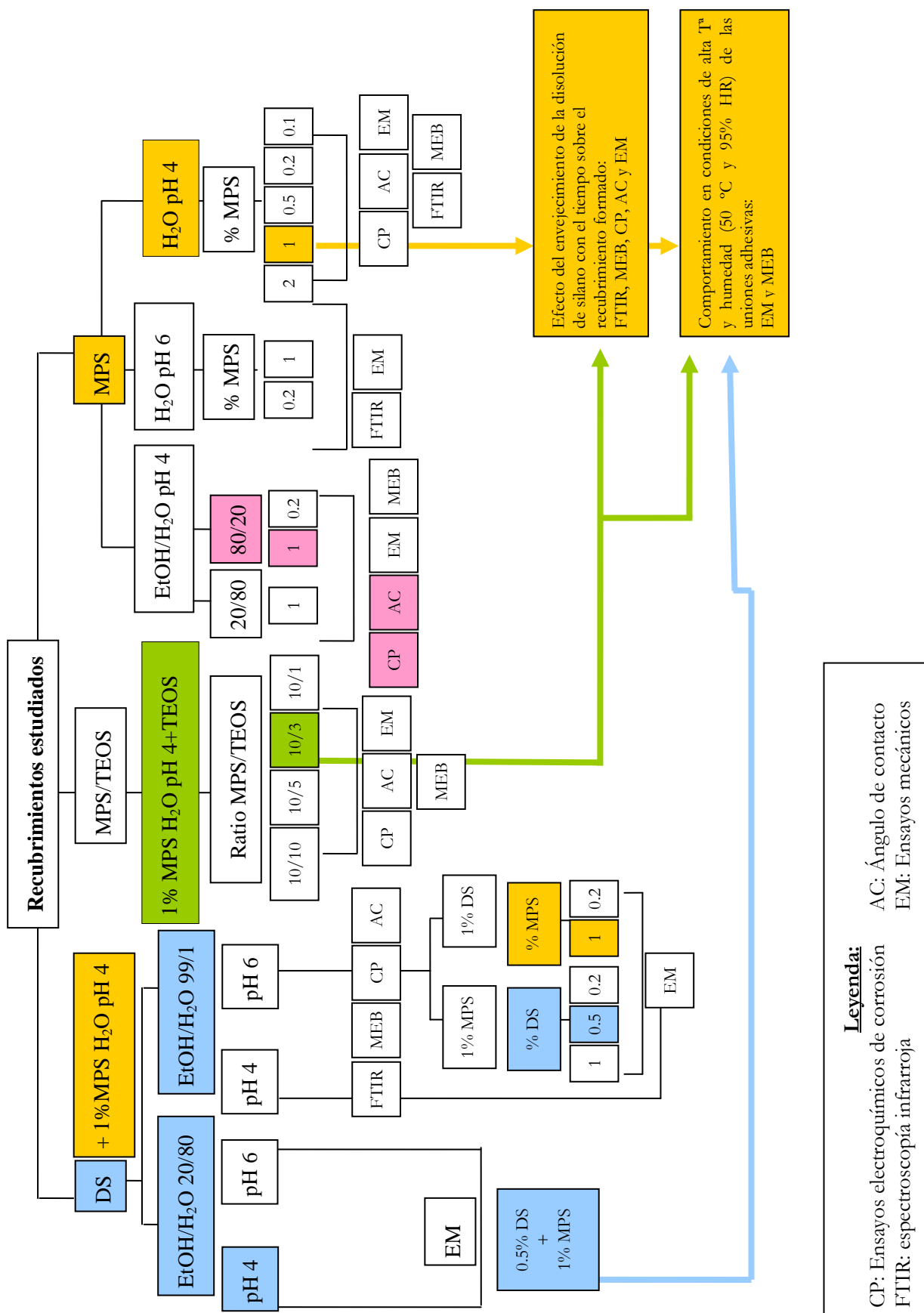


Figura 3.7. Esquema seguido para la caracterización de los recubrimientos y las uniones

3.3.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER MEDIANTE REFLECTANCIA ESPECULAR (FTIR-RA)

Para confirmar la presencia del silano sobre el adherente metálico, y estudiar la modificación que sufre la superficie metálica al formarse sobre ella una película de silano y como varía ésta en función de algunos de los parámetros mencionados anteriormente, se utilizó la Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier, empleando un accesorio de Reflectancia Especular de Ángulo Rasante A530.

Las medidas fueron realizadas en el infrarrojo medio desde 4000 a 400 cm^{-1} . Todos los espectros fueron obtenidos con un ángulo de incidencia de 80° con respecto a la superficie de las muestras a analizar, con una resolución de 4 cm^{-1} . El número de barridos fue de 128.

3.3.2. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL MEDIANTE MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO

La determinación de la energía superficial de los adherentes metálicos estudiados se llevó a cabo con un goniómetro OCA 20 Dataphysics de Neurtek Instruments (Eibar).

Para determinar la energía superficial de estas superficies, antes y después de ser tratadas con silano, se han realizado medidas de ángulo de contacto, utilizando el método experimental de la gota sessil¹⁴. Los líquidos utilizados para este estudio han sido agua, etilenglicol, 1,5.-pentanodiol y diiodometano. Los valores de tensión superficial y componentes polar y dispersiva para cada uno de estos líquidos, aparecen reflejados en la Tabla 3.6. Con cada líquido se hicieron 5 medidas del ángulo de contacto con un volumen de 4 μL . El tiempo transcurrido, desde que se deposita la gota hasta que se hace la medida del ángulo, son 10 segundos aproximadamente. Las medidas se llevan a cabo en una cámara termostatzada a 24 ± 2 °C, previamente saturada con vapor del líquido de medida durante al menos 5 min. La energía superficial se determinó mediante el método de Owens-Wendt-Rable-Kaelble (OWKR)¹⁷. A partir de la energía superficial, se puede obtener información sobre como varía la mojabilidad de la misma en función del recubrimiento aplicado, lo que dará lugar a un mejor o peor mojado de la superficie por parte del adhesivo.

Las medidas de ángulo de contacto se llevan a cabo sobre superficies lisas, planas y libres de contaminantes, depositando la gota del líquido sobre ella y utilizando un

microscopio equipado con un goniómetro. La obtención de medidas válidas y reproducibles de ángulo de contacto resulta difícil debido principalmente a la contaminación de la gota por adsorción de impurezas de la fase gaseosa y a la presencia de impurezas y defectos sobre la superficie, a priori limpia, que cambian en distintas partes de la misma^{17,18}.

Tabla 3.6. Valores de tensión superficial (σ_s) y componentes dispersiva y polar de los líquidos empleados para calcular la energía superficial

Líquido	σ_s (mN/m)	C.Dispersiva (mN/m)	C.Polar (mN/m)
Agua (Busscher)	72.10	19.90	52.20
Etilenglicol (Erbil)	48.00	29.00	19.00
1.5.pentanodiol (Gebhardt)	43.30	27.60	15.70
Diiodometano (Busscher)	50.00	47.40	2.60

3.3.3. ESTUDIO MORFOLÓGICO Y COMPOSICIONAL DE LAS SUPERFICIES MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El estudio de las superficies, antes y después de ser tratadas con los distintos recubrimientos silano estudiados, se ha llevado a cabo mediante MEB, lo cual ha permitido confirmar la presencia de la película de silano sobre la superficie de acero electrozincado y obtener información acerca de la homogeneidad de los recubrimientos formados, mediante un análisis composicional con el analizador EDAX de espectroscopía de energía de Rayos X (EDS) que permite realizar análisis semicuantitativos. Esto ha sido contrastado, a su vez, mediante un mapeado. Los análisis se realizaron con un potencial de 10 kV utilizando el modo de *live time* con tiempos de vida iguales para poder comparar resultados. El mapeado de los elementos silicio y azufre presentes en la película de silano se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca Jeol modelo JSM 6400, empleando un potencial de aceleración de 15 kV. Estos estudios se han realizado sobre piezas de 4 cm² de superficie y 3 mm de espesor.

También, se han estudiado, mediante MEB, estas superficies de acero electrozincado tras su exposición bajo condiciones de alta temperatura y humedad.

3.3.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE POLARIZACIÓN

El comportamiento frente a la corrosión electroquímica de los distintos recubrimientos estudiados ha sido evaluado mediante las curvas de polarización. Estas curvas se utilizan para determinar la susceptibilidad a la corrosión por picaduras de los materiales. La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio, denominado potencial de corrosión (E_{corr}), a otro valor de potencial ya sea catódicamente o anódicamente, registrándose las variaciones de potencial y de corriente en el sistema debido a este desplazamiento.

Este estudio se ha realizado sobre adherentes electrozincados con y sin cromo, y sobre adherentes tratados con los distintos recubrimientos silano estudiados. La configuración de la celda electroquímica se basa en el empleo de un electrodo de referencia de calomelanos saturado (ECS), un contraelectrodo de acero inoxidable y, como electrodo de trabajo, la muestra con el recubrimiento objeto de ensayo. Se ha utilizado un potenciostato de *EG&G Instruments Inc.* Modelo 263A con un programa para el tratamiento de datos 352 *SoftCorr III*. Las condiciones de ensayo empleadas han sido:

- Temperatura ambiente.
- Tiempo de estabilización de E_{corr} : 10 min.
- Electrolito empleado: disolución de NaCl 0,6 M.
- El área de exposición de la muestra: 1 cm².
- El potencial de trabajo: $E_{\text{corr}} \pm 250$ mV.
- Velocidad de barrido: 1 mV/s.

3.3.5. ENSAYOS EN CÁMARA DE NIEBLA SALINA (CNS)

Los ensayos de exposición a niebla salina se realizaron en una cámara de ensayos de corrosión acelerada DYCOMETAL SSC 400 conforme a las especificaciones de la norma ASTM B-117-90. La temperatura en el interior de la cámara se estableció en 38 °C, y los tornillos silanizados se situaron a 20° respecto a la dirección principal del flujo horizontal de la niebla salina. La niebla se generó en el interior de la cámara mediante la pulverización con aire comprimido de una solución acuosa de NaCl al 5% en peso. Los tiempos de exposición fueron 1, 3, 5, 8, 24, 48, 96 y 168 h. Las muestras se extraían de la cámara transcurridos los

tiempos de exposición fijados anteriormente, para evaluar mediante inspección visual la aparición de corrosión blanca o roja en los tornillos silanizados con las distintas disoluciones de silano. Para una correcta evaluación de las muestras, estas fueron lavadas con agua una vez extraídas de la cámara, para eliminar los depósitos de sal formados sobre la superficie y se secaron con aire comprimido.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS

Las superficies tratadas con la disolución de silano (superficies de acero electrozincado), así como las que no lo han sido (superficies electrozincadas con pasivado con Cr (III) y (VI)), son finalmente pegadas con el adhesivo anaeróbico Loctite® 638. Para asegurar unas condiciones óptimas de pegado, se han utilizado unas pinzas metálicas que generan presión a ambos lados de la unión adhesiva con el fin de intentar obtener valores de holgura lo más homogéneos posibles y próximos a 50 μm . Las uniones se dejaron curar a temperatura ambiente durante 48 horas antes de realizar los ensayos mecánicos.

3.4.1. ENSAYOS MECÁNICOS

Los ensayos mecánicos característicos de uniones roscadas selladas con adhesivos anaeróbicos son los ensayos de torsión^{19,20}. Dada la complejidad de este tipo de uniones, debido a la gran variedad de factores que influyen en su diseño, se tiende a usar uniones más simples como las uniones anillo-pasador ensayadas a cizalla por compresión bajo norma ISO 10123-1990²¹. La dificultad de optimizar la holgura entre ambos adherentes (anillo y pasador), al recubrir ambas piezas de acero con un recubrimiento electrozincado, ha llevado a descartar el empleo de estos ensayos para la evaluación de las uniones adhesivas en este trabajo.

En su lugar, se han realizado dos tipos de ensayos mecánicos: cizalla por tracción y tracción. Se comparan los resultados obtenidos en piezas zincadas tratadas con las distintas disoluciones de silano, estudiadas con los resultados obtenidos en los materiales tomados como referencia (tanto el zincado electrolítico sin cromo como con un pasivado con Cr (III) y (VI)). Los resultados obtenidos tras estos ensayos han permitido evaluar si el empleo de silanos como recubrimiento sobre superficies electrozincadas ofrece resultados, en cuanto a resistencia de la unión adhesiva, comparables a los obtenidos cuando se trabaja con piezas electrozincadas con un pasivado con cromo.

Finalmente, se han llevado a cabo ensayos de torsión en tornillos y tuercas electrozincados sin cromo recubiertos con los recubrimientos silano seleccionados como más óptimos de todos los estudiados.

A) Ensayo de cizalla por tracción

El ensayo más empleado para caracterizar las uniones adhesivas es el ensayo de cizalla por tracción, debido a su facilidad de realización, y por su simplicidad, además de ser representativo de muchas de las uniones adhesivas empleadas en la industria²²⁻²⁵. Sin embargo, los estudios analíticos clásicos realizados en este tipo de uniones demuestran que la distribución de tensiones sobre el adhesivo no es uniforme²⁶⁻²⁸, por lo cual, generalmente, el valor obtenido es la carga media aplicada sobre la unión y no la carga de rotura del adhesivo. La excentricidad axial que existe en este ensayo (de acuerdo con la norma), genera además un estado de tensiones de tracción (pelado), las cuales se concentran también en los extremos de la zona de solapamiento. Las tensiones de pelado constituyen el factor principal en la fractura de estas uniones, al facilitar la iniciación y propagación de la grieta en esta zona. La dirección y magnitud de estas tensiones dependen de varios factores²⁹⁻³¹:

- Respuesta mecánica del adhesivo (comportamiento elástico o elastoplástico).
- Espesor del adhesivo y adherente.
- Rigidez de los adherentes (una menor rigidez implica tensiones más elevadas).
- Geometría de la unión (forma de los extremos de los adherentes, área de solape, etc.).

Para la realización de los ensayos, se ha empleado una máquina universal de ensayos *Microtest*, seleccionando una velocidad de 0,5 mm/min y empleando células de carga de 20 y 50 kN. Las uniones adhesivas, durante la etapa de curado, se mantuvieron a 25 ± 2 °C. Se ha medido la resistencia a cizalla por tracción a partir de la fuerza máxima y de la superficie de la unión adhesiva. Se han empleado adherentes con dimensiones de 25x100 mm² y 3 mm de espesor para intentar minimizar al máximo las deformaciones originadas por los esfuerzos de pelado que se generan durante el ensayo. Las dimensiones de la unión adhesiva fueron de 25x40 mm² (1000 mm²) (Figura 3.8). Con el fin de homogeneizar los espesores para un valor de 0.05 ± 0.01 mm se emplearon pinzas metálicas. En cada caso, se hicieron 10 ensayos. La unión adhesiva se dejó curar durante 48 h a 25 ± 2 °C.

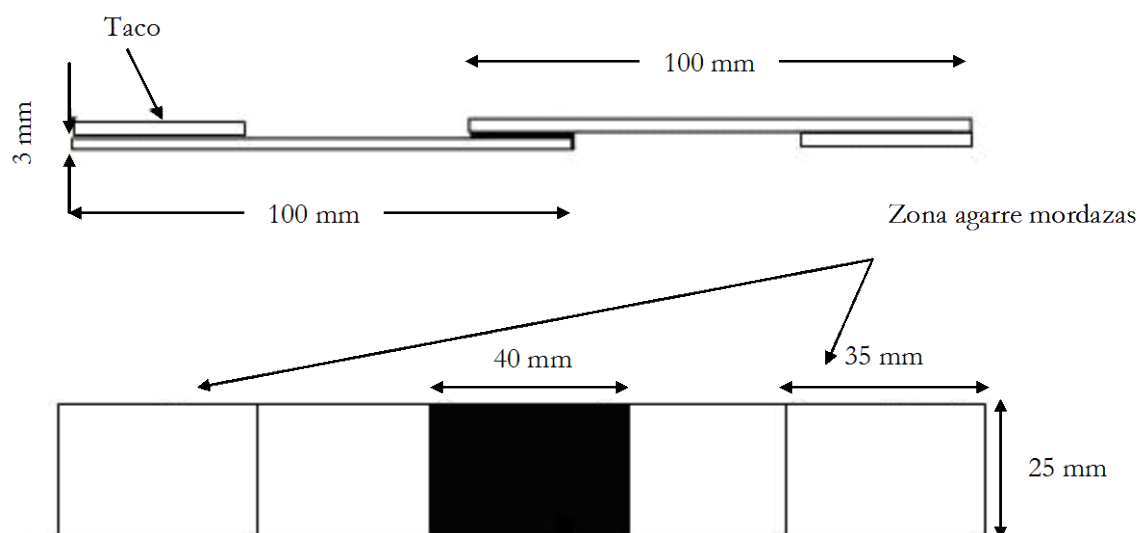


Figura 3.8. Dimensiones de la probeta de cizalla por tracción³³

Además, este ha sido el ensayo utilizado para estudiar el comportamiento de las uniones adhesivas a solape simple en condiciones de alta humedad (95%) y temperatura (50 °C). Para conseguir esta humedad a una temperatura de 50 °C, se ha empleado una disolución acuosa saturada de K_2SO_4 , según lo indicado en la bibliografía³². Las uniones adhesivas evaluadas bajo estas condiciones se han preparado a partir de adherentes recubiertos con las siguientes disoluciones:

- 1) Disolución acuosa (a pH 4) de MPS al 1% en volumen hidrolizada durante 150 min.
- 2) Disolución acuosa (a pH 4) de MPS al 1% en volumen hidrolizada durante 150 min. Pasado este tiempo, se le adiciona TEOS en un ratio MPS/TEOS (10/3) y se deja hidrolizar durante 10 min más.
- 3) Proceso en 2 etapas: 1) Disolución etanol/agua (a pH 4 y 6) (20/80) de DS al 0.5% en volumen hidrolizada durante 24 h, y 2) Disolución acuosa (a pH 4) de MPS al 1% en volumen hidrolizada durante 150 min.

B) Ensayo de tracción

Para evaluar la resistencia a tracción que ofrecen los adhesivos anaeróbicos al ser aplicados sobre distintas superficies, se ha utilizado un dispositivo de adherencia digital de *Neurtek Instruments*, modelo *KN-10* (Eibar), con el que se aplica un esfuerzo de tracción perpendicular a la superficie recubierta (Figura 3.9).

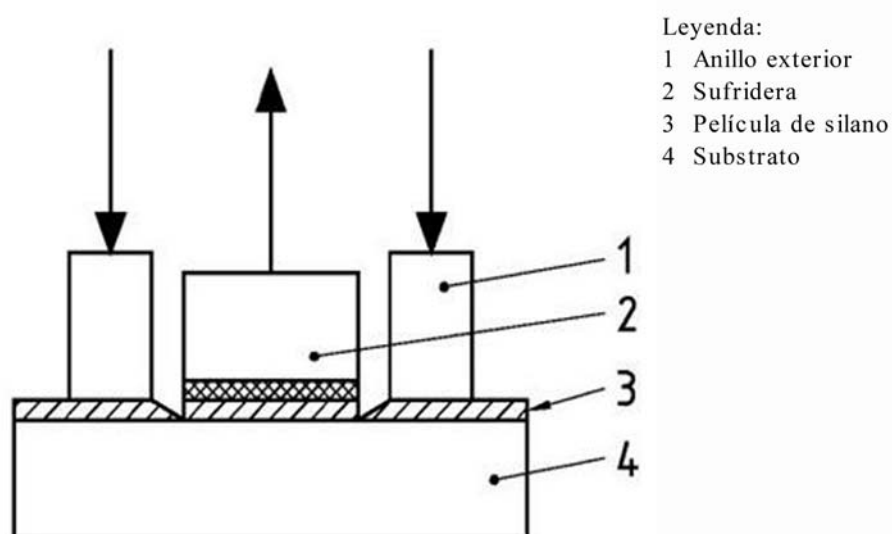


Figura 3.9. Montaje para el ensayo de adherencia por tracción en adherentes rígidos

El ensayo ha sido realizado siguiendo la norma UNE-EN ISO 4624:2003³³. Hay que tener en cuenta las desviaciones del ensayo que se realizaron con respecto a la norma. Estas desviaciones se basan en el hecho de que lo que se evalúa en este trabajo no es la adherencia entre el adherente y una pintura o barniz aplicada sobre él, sino la adherencia entre el adhesivo utilizado y el recubrimiento silano aplicado sobre la superficie a evaluar. Para la correcta realización de este ensayo, tal y como se especifica en la norma, se han fabricado sufrideras de acero con un diámetro de 20 mm. De esta manera se asegura que el fallo del adhesivo tenga lugar entre la intercara adhesivo-recubrimiento y no entre la intercara adhesivo-sufridera, puesto que los adhesivos anaeróbicos ofrecen los máximos valores de resistencia en adherentes de acero⁴.

La realización del ensayo consiste en pegar las sufrideras con el adhesivo en cuestión sobre los adherentes a estudiar. La homogeneidad en los valores de holgura se optimizó por medio del empleo de pinzas. El exceso de adhesivo que queda alrededor de la sufridera, una vez curado este, se elimina mediante una cuchilla siguiendo la circunferencia de la sufridera. Se protege el adherente con una placa de acero y se tracciona de la sufridera gracias a un tornillo que lleva acoplado en su superficie (Figura 3.10). En cada caso, se hicieron 10 ensayos. La unión adhesiva se dejó curar durante 48 h a temperatura ambiente antes de la realización del ensayo.

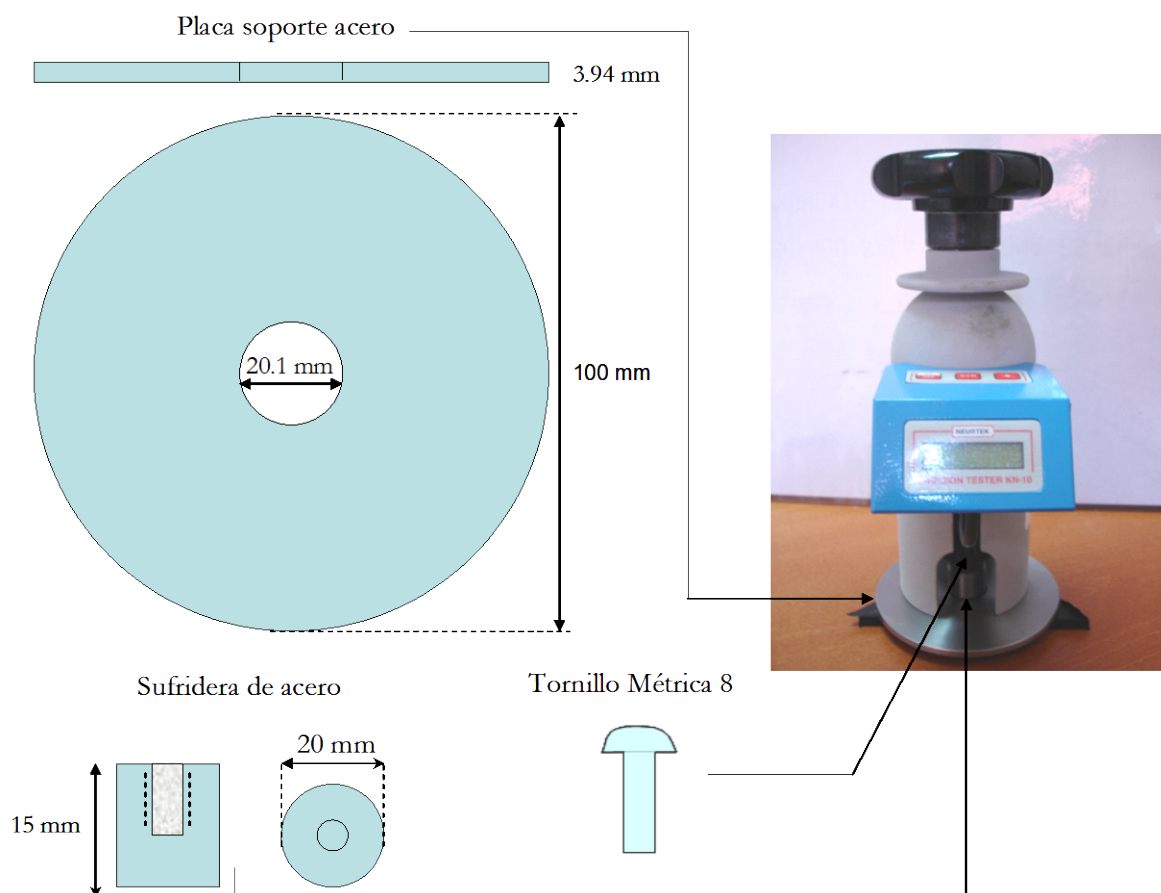


Figura 3.10. Dimensiones del montaje de adherencia por tracción

C) Ensayo de torsión tornillo-tuerca

Para evaluar el comportamiento de un adhesivo anaeróbico distinto al Loctite 638, sobre recubrimientos electrozincados tratados con las disoluciones de silano seleccionadas como las más óptimas, se ha elegido el ensayo de torsión tornillo-tuerca¹⁹, por ser esta la aplicación para la que están diseñados muchos de los adhesivos anaeróbicos, y concretamente, el Loctite 243, que es el que se va a utilizar y cuya aplicación principal es la fijación de tornillos.

Se van a comparar los resultados obtenidos sobre uniones tornillo-tuerca electrozincados y libres de cromo, con los obtenidos sobre estos mismos conjuntos tornillo-tuerca, tras su silanización con las siguientes disoluciones silano:

- 1) con la disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4, hidrolizada durante 150 min.

2) con la disolución TEOS 2. Esta disolución se prepara a partir de la disolución anterior de MPS hidrolizada durante 150 min a la que se adiciona TEOS transcurrido este tiempo, para una relación MPS/TEOS (10/3). La disolución resultante se hidroliza durante 10 min y, a continuación, se procede a la silanización de las piezas.

3) recubrimiento aplicado mediante el proceso en dos etapas: 1ª etapa) silanización con la disolución DS al 0.5 % en etanol/agua (20/80), a partir de agua a pH 6, hidrolizada durante 24 h y 2ª etapa) silanización con la disolución acuosa de MPS al 1% para pH 4 y 150 min hidrólisis.

4) recubrimiento aplicado mediante el proceso en dos etapas: 1ª etapa) silanización con la disolución DS al 0.5 % en etanol/agua (20/80), a partir de agua a pH 4, hidrolizada durante 24 h y 2ª etapa) silanización con la disolución acuosa de MPS al 1% para pH 4 y 150 min hidrólisis.

Estos resultados se han llevado a cabo para el anaeróbico Loctite 243 y han sido comparados, para este mismo ensayo, con el anaeróbico Loctite 638, lo que permite determinar si el empleo de recubrimientos silano sobre tornillos electrozincados mejora la resistencia a adhesión de distintos tipos de adhesivos anaeróbicos.

Este ensayo se ha llevado a cabo para conjuntos tornillo-tuerca de métrica 8, según lo especificado en la norma DIN 267-1990¹⁹. El adhesivo ha sido aplicado, tanto sobre la tuerca como sobre el tornillo, para asegurar que su distribución sea lo más homogénea posible sobre el área de unión, situado a 3 vueltas de rosca desde donde esta comienza. Las uniones se curaron en posición vertical, aunque tal y como se ha observado en trabajos previos sobre uniones tornillo-tuerca^{34,35}, la posición de curado no influye de manera significativa en el valor del par de torsión obtenido. No se ha aplicado un par de apriete sobre el conjunto; simplemente el tornillo y la tuerca están unidos entre sí por medio del adhesivo, para evaluar únicamente el efecto del empleo de recubrimientos silano sobre la resistencia a adhesión.

Para llevar a cabo el ensayo, se ha utilizado una máquina *Hoytom*, modelo TOR-300A/CPC, con capacidad de 300 Nm. Se han realizado 10 ensayos por condición, y los resultados han sido tratados estadísticamente.

3.4.2. ANÁLISIS DEL MODO DE FALLO DE LAS UNIONES ADHESIVAS

A partir de las uniones ensayadas a cizalla por tracción, se ha llevado a cabo la inspección visual de la superficie correspondiente a la unión adhesiva de las uniones a solape simple, una vez que esta ha roto. El empleo de técnicas de análisis de imagen ha sido una herramienta útil para estudiar el tipo de fallo producido en la misma. Para lo cual, se ha empleado un microscopio óptico y un programa de análisis de imagen (*Image Proplus 3.0*) y se han realizado los ajustes de contraste y brillo necesarios para discernir entre las zonas de la superficie de la unión adhesiva donde queda adhesivo y donde no.

En el caso de los tornillos, se han realizado cortes longitudinales de las uniones tornillo-tuercas pegadas por medio del adhesivo anaeróbico y se ha estudiado por medio de MEB la interfase entre el adhesivo y la superficie a pegar. La MEB ha sido utilizada, también, para llevar a cabo la inspección de la superficie del tornillo y de la tuerca por separado en la región correspondiente al área de adhesión una vez que ambas superficies han sido ensayadas a torsión y separadas la una de la otra.

3.5. REFERENCIAS

- ¹ M. Madrid. Modelización del comportamiento reológico de los adhesivos anaeróbicos. Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid (2004)
- ² D. Zhu, W.J. van Ooij. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. *Corrosion Science* **45** (2003) 2163-2175
- ³ P. Puomi, H.M. Fagerholm. Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with γ -UPS, VS and tetrasulfide. *Journal Adhesion Science Technology* **15** (2001) 509-533
- ⁴ Ficha técnica Loctite 638. Henkel Adhesivos y Tecnologías. Loctite. Madrid (2009)
- ⁵ Loctite Worldwide Desing Handbook. 2ª Edición (Español). Loctite. Munich (1998)
- ⁶ M. Pantoja, J. Abenojar, F. Velasco, M.A. Martínez, M. Durbán. Analysis of substrate preparation and curing position on mechanical properties of adhesive joints using statistical methods. *Journal of Adhesion Science and Technology* **21** (2007) 1045-1058
- ⁷ Ficha técnica Loctite 638. Henkel Adhesivos y Tecnologías. Loctite. Madrid (2009)
- ⁸ Data sheet and material safety of Methacryoxypropyltrimethoxysilane. SIM6487.4. Gelest Inc. (2009)
- ⁹ Data sheet and material safety of Tetraethoxysilane. SIT7110.0. Gelest Inc. (2009)
- ¹⁰ Data sheet and material safety of Bis-(triethoxysilylpropyl)disulfide. SIM1824.6. Gelest Inc. (2009)
- ¹¹ P.J. Launer. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. Laboratory for Materials, Inc. Burnt Hills. New York. Reprinted from *Silicone compounds Register and review*. Edited by B. Arkles et al Petrarch Systems (1987)
- ¹² T. Textor, K. Opwis, T. Bahners, E. Schollmeyer. Surface photografting of unsaturated alkoxysilanes onto polyolefins with excimer-UV lamps. *Silanes and Other Coupling Agents* **4** (2007) 127-140
- ¹³ E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter. Structural determination of organic composites. Springer-Verlag. Berlin (2001)
- ¹⁴ W. Yuan, W.J. van. Ooij. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. *Journal of Colloid and Interface Science* **185** (1997) 197-209

- ¹⁵ J.C. del Real, M. Cano de Santayana, J. Abenojar, M. Pantoja, M.A. Martinez. Influence of silanisation parameters with γ -methacrylosypropyltrimethoxysilane on durability of aluminium/acrylic adhesive joints. *Journal of Adhesion Science and Technology* **22** (2008) 1461-1475
- ¹⁶ P. Puomi, H. Fagerholm. Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane and γ -aminopropyltriethoxylilane. *Journal Adhesion Science and Technology* **15** (2001) 869-888
- ¹⁷ J.M. Martín. Adhesión y uniones adhesivas. Cyted Red telemática VIII.D. Laboratorio de adhesión y adhesivos (1998)
- ¹⁸ N. Anantharaju, M.V. Panchagnula, S. Vedantam. Length scale effects in wetting of chemically heterogeneous surfaces. Contact angle, wettability and adhesion **6** (2009) 53-64
- ¹⁹ DIN 267. Fasteners. Adhesive-coated steel crews, bolts and studs. Technical delivery conditions (1990)
- ²⁰ T.A. Barnes, I.R. Pashby. Joining techniques for aluminium spaceframes used in automobiles. Part II-adhesive bonding and mechanical fasteners. *Journal of Materials Processing Technology* **99** (2000) 72-79
- ²¹ ISO 10123:1990. Determinación de la resistencia a cizalla de los adhesivos anaeróbicos en probetas pasador-anillo.
- ²² R.D. Adams, J. Comyn, W.C. Wake. Structural adhesive joints in engineering, 2ª Ed. London. Kluwer (1997).
- ²³ J.C. Suarez, F. López. Uniones adhesivas estructurales. Ed. J.M. Martín, Red CYTED VIII.D Alicante (2000).
- ²⁴ P. Cognard. Technical characteristics and testing methods for adhesives and sealants. *Handbook of Adhesives and Sealants*. Elsevier **1** (2005) 21-99
- ²⁵ M.J. Troughton. Adhesive Bonding. *Handbook of plastics joining*. Second Edition. Elsevier. United Kingdom (2008)
- ²⁶ L.J. Hart-Smith. Adhesive-bonded single-lap joints. NASA Contract Report, NASA CR-112235 (1973).

- ²⁷ C. Borsellino, L. Calíbrese, G. Di Bella, A. Valenza. Comparisons of processing and strength properties of two adhesive systems for composite joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **27** (2007) 446-457
- ²⁸ M.A. Martínez, F. Velasco, J. Abenojar, M. Pantoja, J.C. Del Real. Analytical solution to calculate the stress distribution in pin-and-collar simples bonded with anaerobic adhesives (following ISO 10123 standard). *International Journal of Adhesion & Adhesives* **28** (2008) 405-410
- ²⁹ R.D. Adams, V.F. Karachalios, W.K.L. van der Voorden. The effect of adherent plasticity and overlap length on the failure of single lap joints. *Proceedings Euradh'96, IoM*, pp. 681-686, Cambridge (1996).
- ³⁰ T.P. Lang, P.K. Mallick. Effect of spew geometry on stresses in single lap adhesive joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **18** (1998) 167-177.
- ³¹ E. Sancaktar, P. Nirantar. Increasing strength of single lap joints of metal adherends by taper minimization. *Journal of Adhesion Science and Technology* **17** (2003) 655-675
- ³² L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* **81A** (1977) 89-96
- ³³ UNE-EN ISO 4624:2003. Pinturas y barnices. Ensayo de adherencia por tracción
- ³⁴ R. Gutiérrez. Caracterización estructural de uniones roscadas con adhesivos retenedores. Proyecto Fin de Carrera Universidad Carlos III de Madrid (2006)
- ³⁵ M.A. Martínez, M. Pantoja, J. Abenojar, F. Velasco, J.C. del Real. Estudio de la influencia de la geometría de roscas en la utilización de retenedores anaeróbicos. VIII Congreso de Adhesión y Adhesivos. Badajoz (2008)

Capítulo IV

EMPLEO DEL γ - METACRILOXIPROPILTRIMETOXISILANO (MPS) COMO PROMOTOR DE LA ADHESIÓN SOBRE ADHERENTES ELECTROZINCADOS EXENTOS DE CROMO

Capítulo IV:

EMPLEO DEL γ -METACRILOXIPROPILTRIMETOXISILANO (MPS) COMO PROMOTOR DE LA ADHESIÓN SOBRE ADHERENTES ELECTROZINCADOS EXENTOS DE CROMO

En los últimos años ha comenzado a estudiarse, con buenos resultados, la aplicación de silanos como promotores de la adhesión para su aplicación en el pegado de diferentes tipos de adherentes unidos entre sí por medio del empleo de un adhesivo. Las superficies a unir son principalmente materiales cerámicos (piezas dentales)¹⁻⁴, metálicos (adherentes de aluminio, acero, acero galvanizado)⁵⁻⁸ y plásticos (polipropileno)^{9,10}. Los silanos más empleados en este tipo de aplicaciones han sido el γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), el viniltriisopropoxisilano, el 3-aminopropyltrimetoxisilano, el glicidoxipropiltrimetoxisilano, el N-[3-(trieoxisilil)propiletilendiamino] y el tris(3-trimetoxisilpropil)isocianurato. Los adhesivos utilizados son adhesivos epoxi⁸, acrílicos^{5,9} y poliuretanos⁶. Pero hasta el momento, no se han encontrado referencias relacionadas con el empleo de silanos para mejorar la adhesión de adhesivos sobre superficies metálicas en aplicaciones industriales tan específicas como aquellas que requieren el uso de adhesivos de tipo anaeróbico.

Diversas investigaciones en el campo de la odontología confirman la buena respuesta a adhesión que proporcionan los recubrimientos con MPS. Esta capacidad como promotor de la adhesión del MPS es el principal motivo por el que se ha decidido trabajar con este silano. En la mayoría de los estudios realizados hasta el momento, los recubrimientos que se han preparado han sido a partir de disoluciones etanol/agua a pH 4-5. Matinlinna¹¹ ha estudiado el efecto sobre la adhesión de recubrimientos silano en superficies de titanio modificadas con un tratamiento de granallado, para su aplicación en piezas dentales, a partir de una disolución de MPS al 0.1 y 1% volumen, en etanol/agua (95/5) a pH 4, observando los mejores resultados para los valores de concentración más bajos. También estudiaron la promoción de la adhesión a partir de una disolución de MPS (al 1% vol.) y de una mezcla de MPS (al 1% vol.) y viniltriisopropoxisilano (al 1% vol.) en disolvente orgánico (2-propanol o acetona)/agua desionizada con una relación 95/5 a pH 4, obteniendo los mejores resultados

para el recubrimiento que solo tiene MPS y duplicando los valores de resistencia a cizalla con respecto a la muestra sin recubrimiento silano¹. Posteriormente, estos mismos autores han estudiado la aplicación de MPS sobre adherentes cerámicos³ y titanio⁴ con el objetivo de mejorar la adhesión entre estos materiales y resinas comerciales, obteniendo buenos resultados en cuanto a adhesión a partir de disoluciones al 1% en MPS en etanol/agua desionizada (95/5) a pH 4.5 y 60 min hidrólisis. Confirmadas las buenas propiedades del silano MPS como promotor de la adhesión, es necesario tener en cuenta que todas estas investigaciones plantean la importancia que tiene el tiempo de hidrólisis sobre las características de adhesión y resistencia a corrosión proporcionadas por estos recubrimientos silanos. El tiempo de hidrólisis afecta de manera considerable a la estructura de la superficie a recubrir, puesto que de ello depende el número de uniones entre esta y el recubrimiento silano formado, así como el grado de entrecruzamiento de este recubrimiento. Por ello, se considera tan importante estudiar en detalle las velocidades de hidrólisis de las distintas disoluciones silano con las que se ha decidido trabajar, puesto que la estabilidad de estas disoluciones depende principalmente del pH, de la concentración de silano y de la presencia de disolventes orgánicos en la disolución¹², y cualquier pequeña modificación en alguna de estas variables hace cambiar las velocidades de hidrólisis y condensación de los procesos implicados.

Se han empleado diferentes técnicas para estudiar estos fenómenos de hidrólisis y condensación que tienen lugar en diluciones preparadas a partir de MPS, siendo las más empleadas y con más éxito: FTIR^{13,14} y RMN¹⁵⁻¹⁷, bien por lo sencillo y rápido de sus medidas (FTIR) o bien, porque permite analizar en profundidad los distintos intermedios de hidrólisis formados (RMN), consiguiendo un mejor conocimiento de los procesos implicados.

Las velocidades de hidrólisis de las disoluciones de silano MPS han sido estudiadas por distintos autores, aunque en la mayoría de los casos estos estudios se han realizado a partir de disoluciones disolvente orgánico/agua y para altas concentraciones de silano.

Savard¹⁸ estudió la velocidad de hidrólisis de una disolución acuosa de MPS a pH inferior a 3, y comprobó como a estos valores de pH la velocidad de hidrólisis es tan alta como para que no sea posible observar los distintos intermedios de hidrólisis por ¹H RMN.

Beari¹⁹ estudió la velocidad de hidrólisis de una disolución acuosa a pH 6 de MPS al 2% mediante ¹H RMN. En este estudio, se observó que eran necesarias 6 h de hidrólisis para que el 100% de los grupos metoxi se hubieran hidrolizado.

Nishiyama²⁰ estudió cómo afecta la relación etanol/agua a la hidrólisis de una disolución de MPS a pH 5.7 cuando se trabaja con distintas proporciones (90/10, 80/20, 70/30 y 60/40) para contenidos de MPS del 30% en volumen, mediante Resonancia Magnética Nuclear de carbono (^{13}C RMN) y silicio (^{29}Si RMN). Comprobaron que especies hidrolizadas y condensadas convivían a un mismo tiempo, por lo que no era necesario que el silano estuviese completamente hidrolizado para que se favoreciera la formación de especies condensadas. También concluyeron que para el MPS, al aumentar el contenido en agua de la disolución, aumenta la velocidad de hidrólisis. Estos mismos autores estudiaron, a partir de una disolución de MPS al 40% en etanol/agua a pH 5.7 (70/30)²¹ y en presencia de sílice, como ésta aumenta la velocidad de hidrólisis de la disolución, y parece ralentizar los fenómenos de condensación a partir de especies dímeras para dar lugar a ciclos tetrámeros. Así, observaron que eran necesarios 16 días para observar la completa desaparición de especies con tres grupos metoxi-silano en ausencia de sílice y 8 días en presencia de sílice. También evaluaron el efecto de la concentración de silano sobre la velocidad de hidrólisis en presencia de sílice (para concentraciones de MPS del 40 y 10% en volumen). Así, determinaron que al disminuir la concentración de MPS desde 40 al 10%, la velocidad de hidrólisis disminuye desde 8 a 24 días, hasta observar la completa desaparición de especies sin hidrolizar.

Delattre¹⁶ estudió la velocidad de hidrólisis de una disolución metanol/agua a pH 2 mediante ^1H RMN y ^{29}Si RMN, informando que después de 1 h de hidrólisis el 80% de los grupos metoxi se habían hidrolizado. Comprobaron como a los 14 días de iniciarse aún quedaba un 5% de grupos metoxi sin hidrolizar.

Salon²² estudió la hidrólisis de una disolución de MPS al 10% en vol. en disolución etanol/agua (80/20) mediante ^1H RMN, ^{29}Si RMN y ^{13}C RMN, observando como a las 24 h de iniciarse la hidrólisis solo se habían hidrolizado un 10% de los grupos metoxi. En trabajos posteriores²³, estudiaron el proceso de condensación para esta misma disolución a pH ácido y observaron que a las 3-4 h tenían un máximo de grupos silanol (75%) que desaparecían a las 36 h como consecuencia de los fenómenos de condensación. Estudiaron también el modo en el que el pH afecta a la velocidad de hidrólisis de estas disoluciones y, para ello, estudiaron esta misma disolución al 10% MPS en disolución etanol/agua (80/20) bajo condiciones de pH ácidas, básicas y neutras²⁴. Los resultados que obtuvieron confirmaban lo ya observado en los trabajos anteriores. Comprobaron como a pH neutro la velocidad de hidrólisis era muy lenta, pues a las 24 h de iniciarse, tan solo un 10% de los grupos metoxi se habían hidrolizado.

En condiciones ácidas a las 3-4 h de hidrólisis un 75% de los metoxi se han hidrolizado, y a partir de las 12 h se alcanza el máximo de hidrólisis con un 90% de los grupos metoxi hidrolizados. En condiciones básicas, a las 24 h se habían hidrolizado un 20% de los grupos metoxi. Además, estudiaron el efecto de la adición de un catalizador, con el objetivo de acelerar el proceso de hidrólisis, comprobando como no solo se aceleraba la hidrólisis sino también la condensación.

A partir de todos estos datos encontrados en la literatura, se puede resumir que para disoluciones acuosas, valores de pH inferiores a 3 hacen que el MPS se hidrolice en pocos minutos, mientras que para valores de pH próximos a la neutralidad son necesarias varias horas. Por otro lado, se ha comprobado que la presencia de altas cantidades de disolvente orgánico dan lugar a una considerable disminución de la velocidad de hidrólisis del MPS con respecto a lo observado para las disoluciones acuosas. Finalmente, se ha observado como los estudios llevados a cabo en uniones adhesivas con adherentes silanizados se han preparado, en la mayoría de los casos, a partir de disoluciones disolvente orgánico/agua. Por todo esto, es de gran importancia estudiar el efecto de disoluciones acuosas, más respetuosas con el medio ambiente, sobre la respuesta a adhesión, por lo que los objetivos que se pretenden alcanzar en este capítulo son:

1) Evaluar la estabilidad de disoluciones acuosas de MPS para bajas concentraciones en silano (1% en volumen), de tal manera que se puedan determinar de forma rápida y sencilla las condiciones óptimas de tiempo de hidrólisis para silanizar una superficie en función del pH que sea requerido dependiendo del material a recubrir, mediante FTIR-ATR y ^1H RMN.

2) Caracterizar la película de silano sobre la superficie metálica, mediante FTIR-RA, medidas de ángulo de contacto y MEB, así como la resistencia a corrosión de estas películas mediante curvas de polarización.

3) Evaluar el efecto de este silano como promotor de la adhesión de adhesivos anaeróbicos para las distintas condiciones de aplicación de la disolución de silano estudiada (porcentaje de silano y pH), mediante ensayos mecánicos en uniones adhesivas; así como la estabilidad de la disolución en función del tiempo. Ambos estudios se llevan a cabo mediante la realización de ensayos mecánicos, lo que permite evaluar durante cuanto tiempo la respuesta mecánica de una misma disolución se mantiene y, por lo tanto, durante cuanto tiempo una misma disolución puede utilizarse como promotor de la adhesión.

4) Evaluar el comportamiento de estas películas de silano como promotor de la adhesión tras su exposición bajo condiciones de temperatura y humedad agresivas (50 °C y 95% HR).

5) Evaluar la velocidad de hidrólisis en presencia de etanol sobre disoluciones de MPS a pH 4, para dos relaciones distintas etanol/agua (20/80 y 80/20), con el fin de estudiar el efecto ejercido por la presencia de este disolvente orgánico sobre las velocidades de hidrólisis y condensación de la disolución de silano para concentraciones bajas de MPS, mediante FTIR-ATR y ^1H RMN y sobre el recubrimiento final obtenido.

6) Caracterizar la película de silano obtenida sobre la superficie metálica a partir de estas disoluciones etanol/agua, mediante FTIR-RA, medidas de ángulo de contacto y MEB, así como la resistencia a corrosión de estas películas mediante curvas de polarización.

7) Evaluar el efecto de este silano en disolución etanol/agua como promotor de la adhesión de adhesivos anaeróbicos, mediante ensayos mecánicos en uniones adhesivas; así como la estabilidad de la disolución en función del tiempo. Ambos estudios se llevan a cabo mediante la realización de ensayos mecánicos, lo que permite evaluar durante cuanto tiempo la respuesta mecánica de una misma disolución se mantiene y comparar los resultados con los obtenidos para la disolución al 100% en agua.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS A PARTIR DEL MPS

4.1.1. ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH MEDIANTE FTIR-ATR.

El espectro ATR del MPS puro se muestra en la Figura 4.1, así como la asignación correspondiente a cada una de las bandas, que será detallada a continuación, y se resume en la Tabla 4.1. En la Tabla 4.2 se muestran las bandas correspondientes a los productos de hidrólisis y condensación.

Las bandas observadas en él se han dividido en dos grupos: las que se van a hidrolizar como consecuencia de los fenómenos de hidrólisis (bandas hidrolizables) y las que no lo harán (bandas no hidrolizables). Las bandas a 1717 y 1638 cm^{-1} han sido asociadas a las vibraciones de tensión del $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}^4$, ²⁵⁻²⁸. La banda a 1452 cm^{-1} ha sido atribuida a la

vibración de deformación del enlace C-H del CH_2 ^{29,30}. Las bandas a 1320 y 1296 cm^{-1} se asignan a las tensiones asimétricas y simétricas de las uniones C-O de C-O-C ^{25,27}. Todas estas bandas están relacionadas con los grupos no hidrolizables de la molécula de MPS, y deberían aparecer en los espectros de FTIR antes y después de llevarse a cabo el proceso de hidrólisis.

Las bandas de absorción a 2945, 2841 y 1160 cm^{-1} se han atribuido a la vibración de tensión del enlace C-H para los grupos metoxi^{25,31}. Las bandas a 1078, 940 y 810 cm^{-1} han sido asociadas con la absorción de los grupos metoxi-silano (SiOC), estando relacionadas con los modos de tensión y deformación²⁵⁻³⁶. Estas seis últimas bandas son las bandas hidrolizables y han de desaparecer como consecuencia de la hidrólisis del MPS. Las tres primeras, como son absorciones C-H, seguirán estando presentes en la disolución, en el metanol liberado tras el proceso de hidrólisis, aunque pueden aparecer a números de onda distintos como consecuencia de los cambios producidos en su entorno químico.

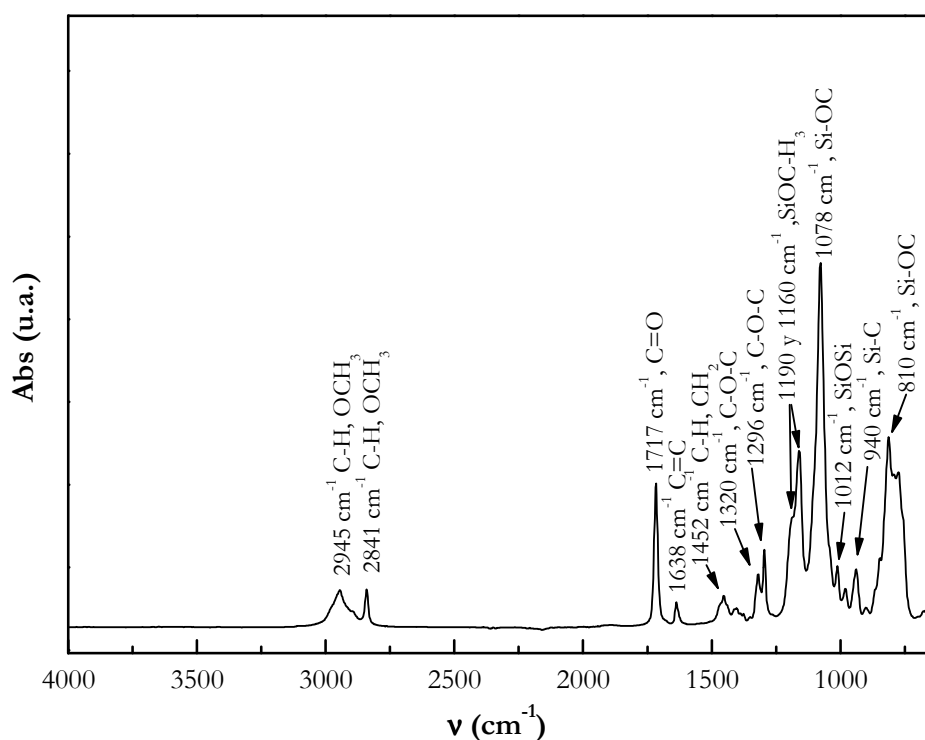


Figura 4.1. Espectro FTIR-ATR del MPS puro

Además, hay que destacar la presencia de la vibración del enlace SiOSi (a 1012 cm^{-1}). La presencia de esta banda indica que se ha producido una cierta condensación de las cadenas de silano, como consecuencia de los equilibrios mostrados en las reacciones 1-5 (Capítulo II, Apartado 2.6.1). Esta banda ha sido asignada por algunos autores a la formación de pequeños ciclos (trímeros)²⁶. Este aspecto ha puesto de manifiesto la existencia de fenómenos de

condensación, incluso antes de poner en contacto el MPS con el agua. Osterholtz y Polh³⁷ ya hablaron en sus trabajos de la existencia de fenómenos de condensación espontáneos como consecuencia de la interacción del silano con la humedad presente en el ambiente.

Tabla 4.1. Asignación de las bandas de infrarrojo para el silano MPS

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Asignación
2945	C-H, SiOCH ₃
2841	C-H, SiOCH ₃
1717	C=O
1638	C=C
1452	C-H, CH ₂
1320	C-O-C
1296	C-O-C
1250-1170	Si-(CH ₂) _n
1190	Si-O-C, SiOCH ₃
1160	C-H, SiOCH ₃
1078	Si-O-C, SiOCH ₃
990-940	Si-O-C, SiOCH ₃
970-940	Si-CH ₂
810	Si-O-C, SiOCH ₃

Tabla 4.2. Asignación de las bandas de IR formadas como consecuencia de los fenómenos de hidrólisis y condensación que tienen lugar entre las moléculas de silano

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Asignación
1130 y 1040	Si-O-Si, cadenas de siloxanos muy entrecruzados
1090-1070	Si-O-Si, (siloxanos cíclicos)
1090 y 1020	Si-O-Si, largas cadenas lineales de siloxanos
1050	Si-O-Si, cortas cadenas lineales de siloxanos
1020-1010	Si-O-Si, (siloxanos cíclicos trímeros)
~890	SiOH
~790	Si-C, -(SiO) _n -
625-480	Si-O-Si (dixiloxano)

En todos los casos que se estudian a continuación, se ha preparado una disolución acuosa del silano al 1% en volumen, con agua desionizada y los valores de pH de las mismas se han ajustado a 2, 4, 6, 8 y 10. La hidrólisis a distintos tiempos de estas disoluciones se ha estudiado por FTIR-ATR. Los espectros obtenidos se pueden ver en la Figura 4.2 a cortos tiempos de hidrólisis, para la región comprendida entre 1260 y 650 cm^{-1} .

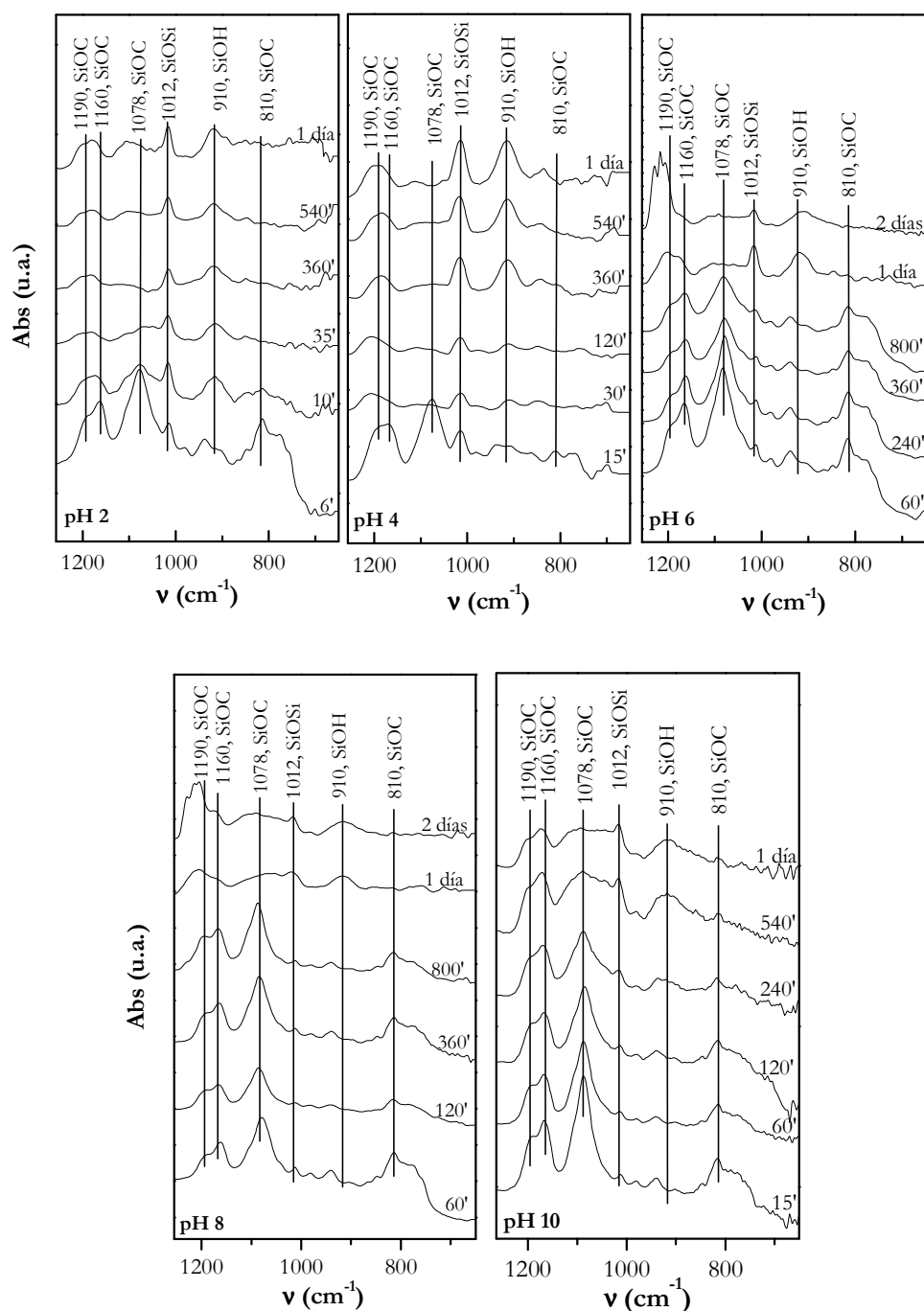


Figura 4.2. Espectro FTIR/ATR de la disolución acuosa de MPS 1% a pH 2, 4, 6, 8 y 10

Debido a las bajas concentraciones de silano con las que se ha trabajado en las disoluciones, no resulta posible observar la región de altas frecuencias, puesto que todas las bandas que están en esa zona solapan con la banda de absorción debida al disolvente, en este caso agua, caracterizada por una banda muy ancha centrada a 3000 cm^{-1} .

Para la gráfica correspondiente a pH 2, se observa a los 6 min de hidrólisis la presencia de las bandas más intensas presentes en el espectro del MPS puro y relacionadas con los grupos sin hidrolizar (grupos metoxi-silano, SiOCH_3) a 1190 , 1160 , 1078 y 810 cm^{-1} , lo que indica que la hidrólisis en este tiempo es muy escasa. Las bandas que aparecen en la figura correspondiente al silano puro (Figura 4.1), y que no tienen que ver con el enlace hidrolizable, SiOC siguen apareciendo, aunque la señal es menos intensa debido a que se trata de una disolución al 1%. A tiempos ligeramente superiores (10 min), se observa un cambio sustancial en los espectros, puesto que las bandas a 1190 , 1160 , 1078 y 810 cm^{-1} han empezado a desaparecer, como consecuencia del avance del proceso de hidrólisis. Paralelamente, comienza a aparecer la banda a 910 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración de los grupos silanol (SiOH), aunque la aparición de esta banda no es proporcional a la desaparición de las bandas de los grupos metoxi-silano, puesto que, tal y como se explicará a continuación, al mismo tiempo se está produciendo la condensación entre grupos silanol. Todo esto pone de manifiesto el avance de los procesos de hidrólisis y condensación según las reacciones 1 y 2 (Capítulo II. Apartado 2.6.1). La desaparición de las bandas a 1190 y 1160 cm^{-1} da lugar a la aparición de dos nuevas bandas a valores intermedios y ligeramente superiores (1204 y 1178 cm^{-1}), que se observan a cualquiera de los valores de pH estudiados. En realidad no se trata de dos bandas nuevas que aparezcan como consecuencia de los fenómenos de hidrólisis y condensación que se producen en la disolución, sino que estas dos bandas están presentes desde un primer momento, pero solapadas bajo las bandas SiOC a 1190 y 1160 cm^{-1} . La asignación para las bandas a 1204 y 1178 cm^{-1} se corresponde con absorciones Si-alquil²⁷ ($\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

Como se ha comentado, los grupos silanol son capaces de reaccionar entre ellos, y formar enlaces siloxano (SiOSi). Así, a partir de los 540 min, se aprecia un ligero ensanchamiento de la región centrada entorno a 1100 cm^{-1} , debido a la condensación entre los grupos silanol (SiOH) formados previamente para dar lugar a uniones siloxano (SiOSi); aunque no parece que estas reacciones se estén produciendo de manera muy acusada dada la poca intensidad de estas bandas.

El metanol desprendido durante la condensación de los grupos silanol se caracteriza por la presencia de una banda ancha, debida a los grupos OH, en la región comprendida entre $3500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, y una banda muy afilada centrada entorno a 1022 cm^{-1} (Figura 4.3), por lo que muy posiblemente puede estar solapando, en la región de altos número de onda con bandas de los OH del agua, y en la región de bajos números de onda con las bandas de condensación presentes del propio silano. Además, es necesario tener en cuenta que, al trabajar con concentraciones tan pequeñas, la cantidad de metanol desprendido va a ser también muy pequeña.

Por lo tanto, para el MPS en disolución acuosa a valores de pH muy ácidos (pH 2), se puede decir que son necesarios tan solo 10 min de hidrólisis para que empiece a observarse la hidrólisis del mismo de manera significativa, lo que está de acuerdo con lo observado por Savard¹⁸.

El estudio de los espectros a valores de pH iguales a 4, 6, 8 y 10 (Figura 4.2) muestra resultados similares a los encontrados para pH 2, aunque diferentes en lo que a velocidades de hidrólisis se refiere. Estas diferencias son mucho más acusadas en el caso de las disoluciones con los valores de pH más próximos a la neutralidad (pH 6 y 8).

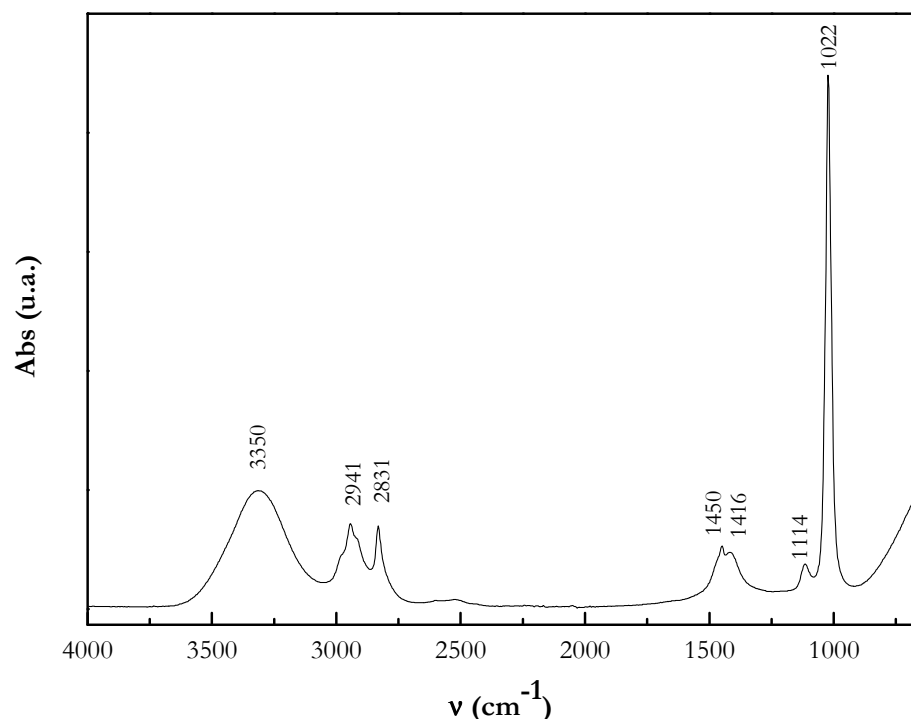


Figura 4.3. Espectro FTIR/ATR del metanol

En el caso de la disolución de MPS a pH 4, la desaparición de las bandas relacionadas con los modos de vibración de uniones SiOCH_3 tiene lugar a tiempos relativamente bajos. Así, se puede ver como las bandas a 1190, 1160, 1078 y 810 cm^{-1} han desaparecido prácticamente a los 30 min y paralelamente se observa la aparición de la banda correspondiente a los silanol (SiOH) a 910 cm^{-1} . Este proceso ocurre a tiempos ligeramente superiores a pH 2, tal y como se encontró en la literatura para un silano también trialcóxi³⁸.

En cuanto a los fenómenos de condensación, el ensanchamiento de la región situada entre $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ es incluso más débil que el observado a pH 2, aunque sí se observa un aumento en la intensidad de la banda SiOSi a 1012 cm^{-1} . Esto puede estar influenciado por la presencia del metanol (MeOH) liberado tras la hidrólisis, tal y como se ha comentado anteriormente, por lo que cuando se hable de aumento de la condensación no se hará referencia a una única banda sino a todas las situadas en la región entre $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Por tanto, se confirma que a pH 4, los tiempos de hidrólisis a los cuales se observa la desaparición de las bandas debidas a uniones metoxi-silano (SiOCH_3) son ligeramente superiores (alrededor de los 30 min) a los observados a pH 2, mientras que la aparición de las bandas debidas a fenómenos de condensación (SiOSi) no es muy clara durante las primeras 24 h. Comparando las gráficas a pH 2 y 4 (Figura 4.2) se puede observar como la banda de los grupos silanol tiene una mayor intensidad en el caso de la disolución a pH 4, lo cual se puede deber a la mayor importancia que tienen los fenómenos de condensación a pH 2, lo que está de acuerdo con lo observado por Plueddemann⁴³ (Figura 2.15).

Al observar la Figura 4.2, correspondiente a las disoluciones con valores de pH más próximos a la neutralidad (pH 6 y 8), se ve como los espectros para los diferentes tiempos estudiados son muy similares. En ambos casos, las señales relacionadas con las uniones metoxi (SiOCH_3) sufren una importante disminución de su intensidad a las 24 h de iniciarse la hidrólisis, aunque su desaparición no parece tan evidente como para pH ácido. La aparición de la banda SiOH (910 cm^{-1}) ha sido observada de manera simultánea (a partir de las 24 h), aunque es menos intensa que la observada a pH 4, y además, disminuye ligeramente su intensidad al aumentar el tiempo de hidrólisis. La explicación a este comportamiento está en las bajas velocidades de hidrólisis y en la mayor importancia que tienen los fenómenos de condensación a estos valores de pH. Tal y como se observa en la Figura 2.15, a pH 6 las velocidades de condensación son ligeramente superiores a las de hidrólisis, mientras que a pH 8 son mucho mayores, por lo que posiblemente las bandas relacionadas con uniones metoxi pueden estar enmascaradas bajo las bandas que se están formando como consecuencia de los

fenómenos de condensación en la región entre $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las uniones siloxano (SiOSi). Incluso, a partir de las 24 h, puede quedar un pequeño porcentaje de grupos metoxi-silano sin hidrolizar en la disolución.

Por lo tanto, para valores de pH próximos a la neutralidad (6 y 8), es necesario mantener la disolución hidrolizando entre 800 min y 24 h respectivamente, para poder tener un número mínimo de grupos SiOH que puedan unirse con la superficie metálica.

En el caso de la disolución a pH 10, la aparición de la banda SiOH (a 910 cm^{-1}) comienza a observarse a los 540 min, por lo que la velocidad de hidrólisis es ligeramente superior a lo observado a pH 6 y 8, aunque no es tan evidente como lo observado para los espectros de las disoluciones a pH ácidos. Además, en este caso se ha observado de manera mucho más clara que en los casos anteriores como los fenómenos de condensación adquieren mayor importancia que los de hidrólisis, puesto que es posible observar de manera conjunta las bandas correspondientes a los fenómenos de condensación (SiOSi , a $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) y las bandas relacionadas con el silano sin hidrolizar (SiOCH_3 , a $1190, 1160, 1078\text{ y }810\text{ cm}^{-1}$), llegando a solapar en la región entre $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

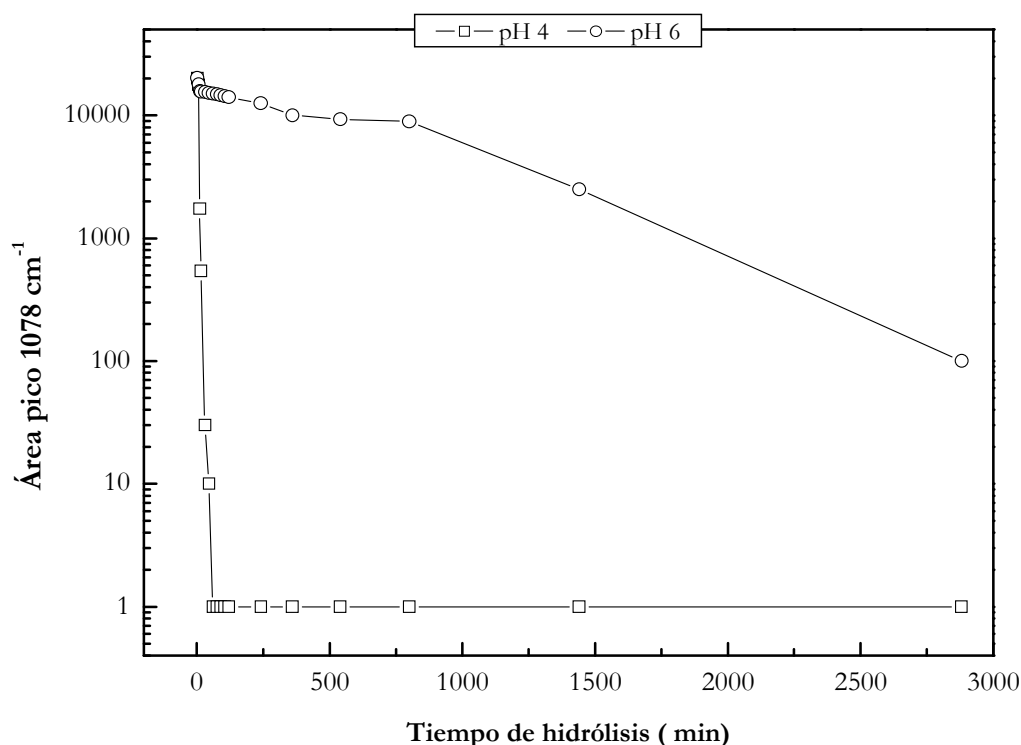


Figura 4.4. Área de la banda a 1078 cm^{-1} para la disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4 y 6, para diferentes tiempos de hidrólisis

El seguimiento del área de la banda a 1078 cm^{-1} (Figura 4.4) puede dar información sobre el avance del proceso de hidrólisis, por medio de la desaparición de la misma y sirve para poder comparar con el mismo estudio a partir del análisis mediante ^1H RMN. Para ello, se realiza un estudio semicuantitativo del proceso, basado en el cálculo del área de este pico. Este estudio permite seguir el proceso de hidrólisis a través de la disminución del área de esta banda, obteniendo información sobre los tiempos de hidrólisis más adecuados. En el caso concreto de las disoluciones acuosas de MPS, para proceder a la silanización de las superficies en función del pH de trabajo, permiten determinar de forma rápida y sencilla las condiciones óptimas en cuanto a tiempo de hidrólisis en función del pH, fijándolas en aquellas que más favorecen la formación de los grupos SiOH para su posterior reacción con la superficie metálica. Se trata de un estudio que se va a utilizar únicamente de forma orientativa, puesto que como ya se ha observado, para que comiencen a observarse los productos de condensación no es necesario que todo el silano esté hidrolizado, por lo que la formación de estas especies condensadas puede posiblemente estar enmascarando la existencia de cierta cantidad de silano todavía sin hidrolizar. Esto mismo se observa en la Figura 4.4, donde se ve que existen grandes diferencias en cuanto a la velocidad de desaparición de la banda a 1078 cm^{-1} , entre la disolución a pH 4 y 6. Se observa como la desaparición de esta banda a pH 4 es muy rápida, mientras a pH 6 no llega a desaparecer, aunque es posible que en cierto grado, esta banda esté solapando con las bandas de condensación que se van formando dada la alta velocidad de condensación a pH 6.

En la Figura 4.5 se presenta el espectro de infrarrojo de la disolución acuosa de MPS a pH 4 para altos tiempos de hidrólisis. Se observan las bandas a 1204 y 1173 cm^{-1} , que son asignadas a los modos de absorción de uniones Si-CH_2 . Estas bandas están presentes desde el primer momento en el espectro pero no se observan porque se solapan con las bandas a 1190 y 1166 cm^{-1} , asignadas a vibraciones SiOC . También se observan las bandas a 1012 y 910 cm^{-1} correspondientes a los modos de absorción de especies condensadas e hidrolizadas, respectivamente. Según la información encontrada en la bibliografía, la banda a 1012 cm^{-1} se asigna a siloxanos cíclicos de pequeño tamaño, lo que confirma el bajo grado de condensación entre grupos silanol a pH 4. La banda a 910 cm^{-1} , correspondiente a grupos silanol, no sufre cambios apreciables a lo largo del tiempo, lo que confirma la alta estabilidad de las especies hidrolizadas a este valor de pH.

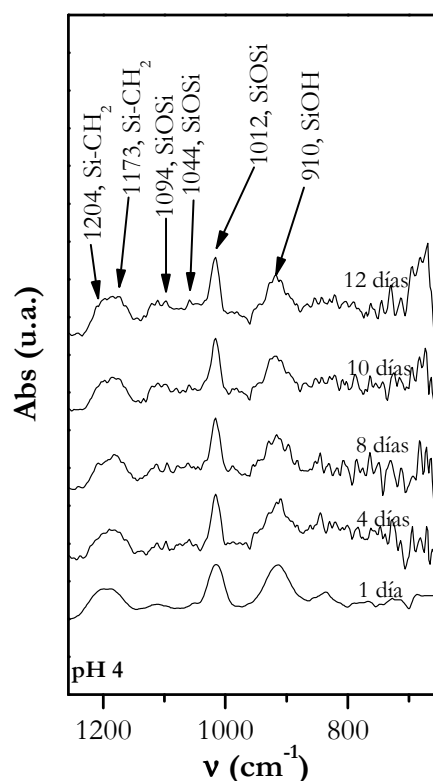


Figura 4.5. Espectro FTIR/ATR de la disolución acuosa de MPS al 1% a pH 4 para altos tiempos de hidrólisis

Por último, con el fin de establecer la dependencia existente entre el tiempo y el pH para el caso concreto del silano MPS, se ha representado el tiempo al cual el área de la banda a 1078 cm^{-1} desaparece hasta alcanzar un valor constante frente al pH de la disolución de trabajo (Figura 4.6). Se puede observar la fuerte dependencia que existe entre el pH y el tiempo de hidrólisis, apareciendo un máximo para pH próximos a la neutralidad, tal y como aseguraban Osterholz y Pohl³⁷ en sus trabajos, poniendo de manifiesto que el empleo de pH próximos a 7 disminuye la cinética del proceso. En esta gráfica se puede ver como el tiempo de hidrólisis disminuye al aumentar el carácter ácido y básico de la disolución, encontrando tiempos de hidrólisis significativamente más bajos para las disoluciones con un pH más ácido. Esta figura tiene una gran semejanza con la Figura 2.15, donde se representaban la tendencia en cuanto a velocidades de hidrólisis y condensación de una disolución cualquiera de silano en función del pH. Por lo tanto, con esta gráfica (Figura 4.6) se pueden saber de manera rápida los tiempos a partir de los cuales es adecuado utilizar una disolución acuosa de MPS al 1 % para silanizar, en función del pH de la misma.

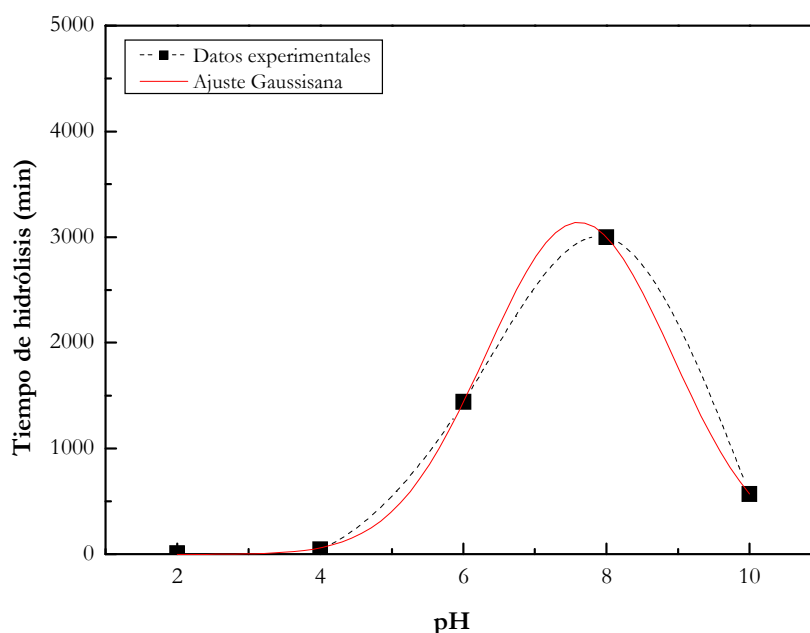


Figura 4.6. Dependencia del tiempo de hidrólisis requerido para la aparición de los grupos silanol con el pH de la disolución acuosa de MPS

4.1.2. ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH MEDIANTE ^1H RMN

A la vista de los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR, para la disolución acuosa de MPS al 1% en función del pH de la misma y del tiempo de hidrólisis, se pretenden estudiar de forma más exhaustiva los mecanismos de hidrólisis que están teniendo lugar. Para ello, se estudian las velocidades de hidrólisis de unas disoluciones de MPS al 1 % en volumen en agua deuterada a pH 4 y 6.

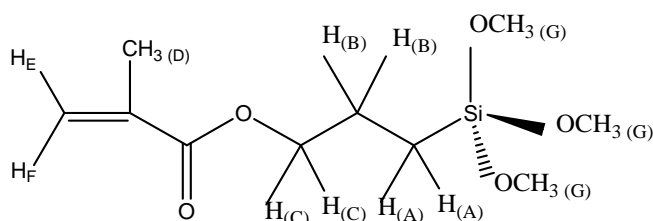


Figura 4.7. Asignación de la nomenclatura elegida para cada uno de los protones presentes en la molécula de MPS puro

Como ya se ha comentado, la selección de estas disoluciones se ha hecho en base a los resultados obtenidos a partir de los análisis en infrarrojo. Así, se ha decidido trabajar con una disolución con alta velocidad de hidrólisis y muy baja velocidad de condensación (disolución a pH 4) y otra con una velocidad de hidrólisis muy inferior a la de condensación (disolución a pH 6).

En la Figura 4.7 se ha representado la molécula de MPS con la nomenclatura asignada para cada uno de los protones en la molécula de MPS puro. El espectro de ^1H RMN del MPS puro se muestra en la Figura 4.8.

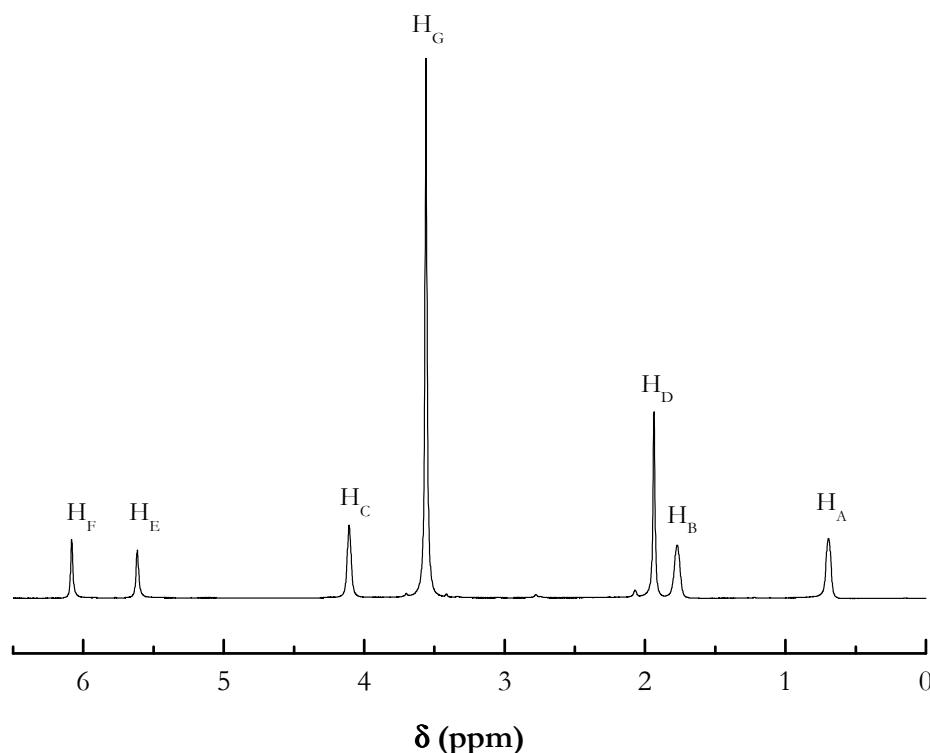


Figura 4.8. Espectro ^1H RMN del MPS puro

Se pueden ver dos clases de señales, por un lado, las que están directamente involucradas en el proceso de hidrólisis y, por otro lado, las que no participan directamente en esta reacción. El espectro de resonancia del MPS puro (Figura 4.8) permite identificar cada uno de los singletes en función de los desplazamientos químicos, lo que será de gran ayuda a la hora de tener que identificar los nuevos picos que aparezcan a medida que se estén produciendo las reacciones de hidrólisis y condensación. La asignación correspondiente a cada una de las señales se detalla a continuación, a partir del espectro de la disolución al 1% de MPS en agua deuterada (D_2O) a pH 4 y 5 min de hidrólisis (Figura 4.9) y se resume en la Tabla 4.3 para facilitar el seguimiento de los procesos en los que aparecen implicadas dichas señales.

Es importante tener en cuenta que, tal y como se ha comentado, este estudio se ha llevado a cabo en agua deuterada (D_2O), por lo que cada vez que se hable de grupos silanol (SiOH) estarán deuterados, es decir, el protón del grupo alcohol será un deuterio (SiOD). Y exactamente igual ocurrirá con el metanol liberado de la reacción de hidrólisis (CH_3OD).

Tabla 4.3. Asignación de picos para los protones del espectro de ^1H RMN del MPS al 1% en D_2O a $\text{pH}^{425,24,39,\text{a}}$

Posición de picos(ppm)		Multiplicidad	Asignación
0.60-0.82	0.79	Multipletes	H_A - adjuntos al C adyacente al Si acoplado con 9 H_G ($\text{C}(\text{H}_\text{A})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)
	0.72		H_A - adjuntos al C adyacente al Si acoplado con 6 H_G ($\text{C}(\text{H}_\text{A})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OD}$)
	0.69		H_A - adjuntos al C adyacente al Si acoplado con 3 H_G ($\text{C}(\text{H}_\text{A})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OD})_2$)
	0.65		H_A -adjuntos al C adyacente al Si acoplado con 3 D ($\text{C}(\text{H}_\text{A})_2\text{Si}(\text{OD})_3$)
1.7-1.8		Multipletes	H_B -adjuntos al C de la cadena propílica, unido en 2ª posición al Si
1.85		Singlete	H_D -adjuntos al grupo metilo adyacente al doble enlace
3.2		Singlete	H-Metilo del metanol (CH_3OD)
3.40-3.53	3.51	Singlete	H_G (-Si(OCH_3) ₃)
	3.47		H_G (-Si(OCH_3) ₂ OD)
	3.45		H_G (-Si(OCH_3) ₂ (OD))
	3.41		H_G (-Si(OCH_3) ₂ (OD) ₂)
4.10		Triplete	H_C -adjuntos al átomo de C adyacente al O del grupo éster
4.70		Singlete	H procedente de la contaminación óxido de deuterio (HDO)
5.63		Singlete	H-adjunto al doble enlace
6.06		Singlete	H- adjunto al doble enlace

Así, en el espectro se han observado varios multipletes a 0.80, 1.75 y 4.1 ppm, que son asignados a los protones H_A , H_B y H_C , respectivamente. El acoplamiento de los H_A con los protones metoxi (H_G , $-\text{C}(\text{H}_\text{A})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) aparece como un multiplete en la región 0.80 ppm (H_A). El singlete a 1.85 ppm es asignado a los protones del grupo metilo unido al C del doble enlace (H_D). Los singletes a 3.28 y 3.53 ppm son asignados a los protones del grupo metilo del metanol deuterado (CH_3OD) y a los protones (H_G) del grupo metoxisilano, respectivamente.

^a Los picos que aparecen en negrita en la tabla variarán su intensidad a medida que avance el proceso de hidrólisis. En cuanto a los fenómenos de condensación, afectan en mayor o menor medida a todas las señales por lo que en la tabla no se hace referencia a ello.

También ha sido observado un singlete a 4.7 ppm debido a los protones del HDO formado por contaminación del óxido de deuterio, aunque se ha preferido eliminar de la gráfica debido a que la gran intensidad de este pico dificultaba el poder observar el resto. Finalmente, los picos a 5.63 y 6.06 ppm son asignados a los protones vinílicos (H_E y H_F).

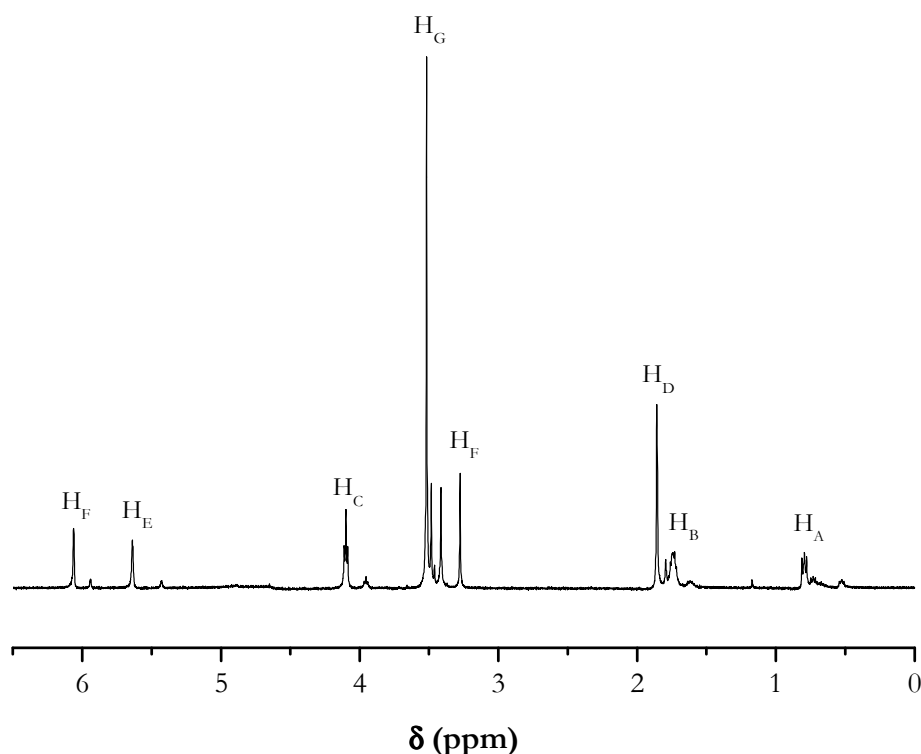


Figura 4.9. Espectro de 1H RMN de la disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4 en D_2O a los 5 min de iniciarse la hidrólisis

Al comparar la Figura 4.9, para la disolución a pH 4 a los 5 min de hidrólisis, con la figura correspondiente al silano puro (Figura 4.8), se observa la aparición de nuevas señales debidas a la hidrólisis del silano, que aparecen en la región entre 3.53-3.40 ppm y 0.82-0.60 ppm. Estos picos son debidos al acoplamiento entre los protones de los grupos metoxi al estar presentes moléculas con 0, 1, 2 y 3 grupos silanol y al acoplamiento de los protones unidos al Si con los protones de los grupos metoxi y con los deuterios de los nuevos grupos silanol formados.

En la Figura 4.10 se representan los espectros de 1H RMN de la disolución al 1% de MPS en D_2O a pH 4 para distintos tiempos de hidrólisis. A cortos tiempos de hidrólisis (10 min), y tal y como se puede ver en esta figura, la señal a 3.51 ppm (debida a aquellas moléculas con 3 grupos metoxi ($R-Si(OCH_3)_3$)) es mucho más intensa que la señal del metanol (3.28 ppm), por lo que el nivel de conversión de los grupos metoxi a metanol es

todavía bajo. Estos picos cambian en el tiempo mostrando la evolución del proceso de hidrólisis. Así, es posible distinguir la hidrólisis de los grupos metoxi para formar 1, 2 ó 3 grupos silanol. La hidrólisis promueve la formación de grupos silanol en la molécula de silano, liberando metanol como subproducto de esta reacción de hidrólisis; así se han observado las señales a 3.47 y 3.45 ppm para moléculas con un grupo silanol ($\text{R-Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OD})$).

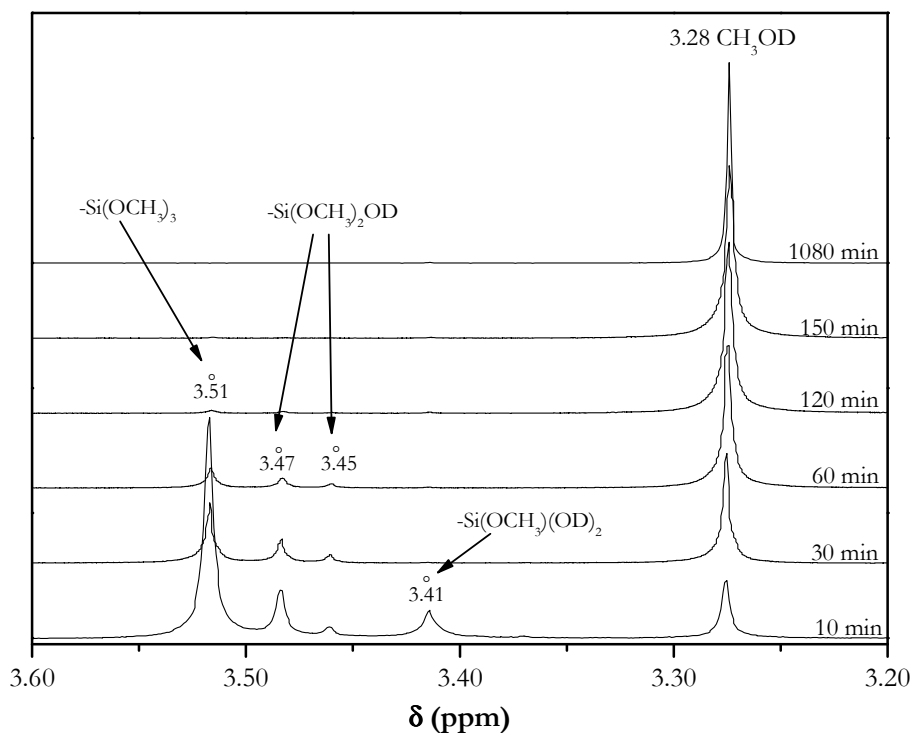


Figura 4.10. Espectro de ^1H RMN de la disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4 en agua deuterada para cortos tiempos de hidrólisis en la región desde 3.60 a 3.20 ppm

El hecho de que dos señales se hayan asignado a una misma fórmula química es debido a que se pueden estar produciendo acoplamientos diferentes en función de la disposición espacial de ese grupo OD en la molécula, es decir, lo que puede estar ocurriendo es que se puedan encontrar moléculas donde el grupo OD esté en diferente posición con respecto a los grupos OCH_3 , tal y como se puede observar en la Figura 4.11 (las configuraciones entre paréntesis son equivalentes a la más próxima a su izquierda). Finalmente, la señal a 3.41 ppm ha sido asignada a aquellas moléculas en las que solo hay un grupo metoxi ($\text{R-Si}(\text{OCH}_3)(\text{OD})_2$)⁴⁰.

δ (ppm)	Posibles configuraciones debidas a las disposiciones de los grupos -OD con respecto a los grupos -OCH ₃		
3.51	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{--- Si ---} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} $		
3.47 y 3.45	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{--- Si ---} \text{OD} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{--- Si ---} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OD} \end{array} $	$ \left(\begin{array}{c} \text{OD} \\ \\ \text{--- Si ---} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right) $
3.41	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{--- Si ---} \text{OD} \\ \\ \text{OD} \end{array} $	$ \left(\begin{array}{c} \text{OD} \\ \\ \text{--- Si ---} \text{OD} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right) $	$ \left(\begin{array}{c} \text{OD} \\ \\ \text{--- Si ---} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OD} \end{array} \right) $
0.65	$ \begin{array}{c} \text{OD} \\ \\ \text{--- Si ---} \text{OD} \\ \\ \text{OD} \end{array} $		

Figura 4.11. Posibles configuraciones debidas a la disposición de los grupos OD con respecto a los grupos metoxi dentro de los distintos intermedios de hidrólisis

A los 10 min (Figura 4.10), la especie predominante es aquella en la que están presentes los tres grupos metoxi (OCH₃). La etapa determinante del proceso de hidrólisis es la formación de moléculas con un grupo silanol, puesto que esta etapa es más lenta que la formación del resto de intermedios. Una vez que ha tenido lugar la formación de moléculas con dos grupos silanol, el paso a formar moléculas totalmente hidrolizadas es muy rápido. Un efecto similar fue observado por Cunliffe¹⁷ para un silano con funcionalidad de tipo epóxida.

A los 60 min, la hidrólisis ha avanzado de manera importante, puesto que la señal a 3.53 ppm ha disminuido muy considerablemente en intensidad, quedando tan solo una pequeña proporción de grupos SiOCH_3 sin hidrolizar. Finalmente, después de 150 min, la hidrólisis parece haberse completado, tal y como puede observarse por la desaparición de los picos a 3.53, 3.47, 3.45 y 3.41 ppm y porque, a partir de ese tiempo, la intensidad del pico a 3.28 ppm (CH_3OD) se mantiene constante.

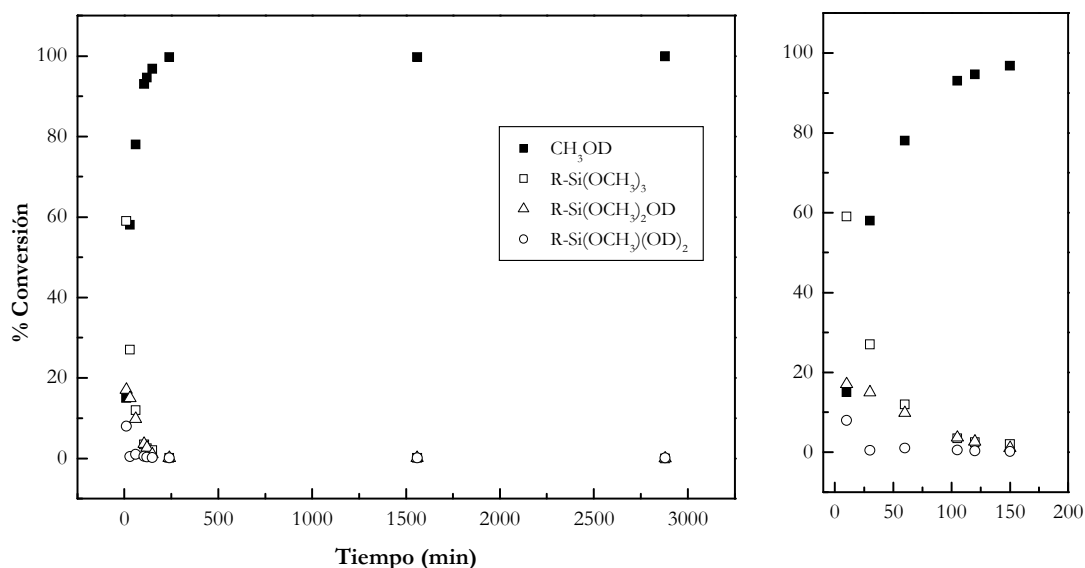


Figura 4.12. Porcentaje de conversión de los distintos intermediarios de hidrólisis al 1% MPS en agua deuterada a pH 4

La conversión de los grupos metoxi a silanol durante la hidrólisis ha sido seguida por integración de la señal del CH_3OD (3.28 ppm), tal y como se puede ver en la Figura 4.12 para una disolución de MPS al 1 % en vol. en agua deuterada a pH 4. Para ello, se ha asumido que la hidrólisis estaba completada cuando la integral de la señal del metanol deuterado se hacía constante¹⁸. Por integración del resto de señales se puede determinar a cuántos protones integra cada una de ellas, y seguir así el avance del proceso de hidrólisis.

A los 10 min, en un 15% de las moléculas con tres grupos metoxi, ha tenido lugar la sustitución de algún grupo metoxi por uno OD, lo que coincide con lo observado por FTIR-ATR para esta misma disolución, donde a los 15 min la señal a 1078 cm^{-1} (SiOCH_3) aún tenía una intensidad considerable, debido todavía a la presencia de un gran número de moléculas sin hidrolizar. A partir de la integral de metanol, se comprueba que a los 60 min, la conversión ha sido del 78%, y a los 150 min, prácticamente el 100% de los grupos metoxi se han hidrolizado. A las 18 h, todas las señales correspondientes a los grupos metoxi en el rango

entre 3.53-3.40 ppm han desaparecido y la intensidad de la señal del metanol (3.28 ppm) se mantiene constante.

Estos resultados son confirmados por los cambios observados en las señales alrededor de la región situada entre 0.82-0.6 ppm, tal y como se puede ver en la Figura 4.13 para esta misma disolución.

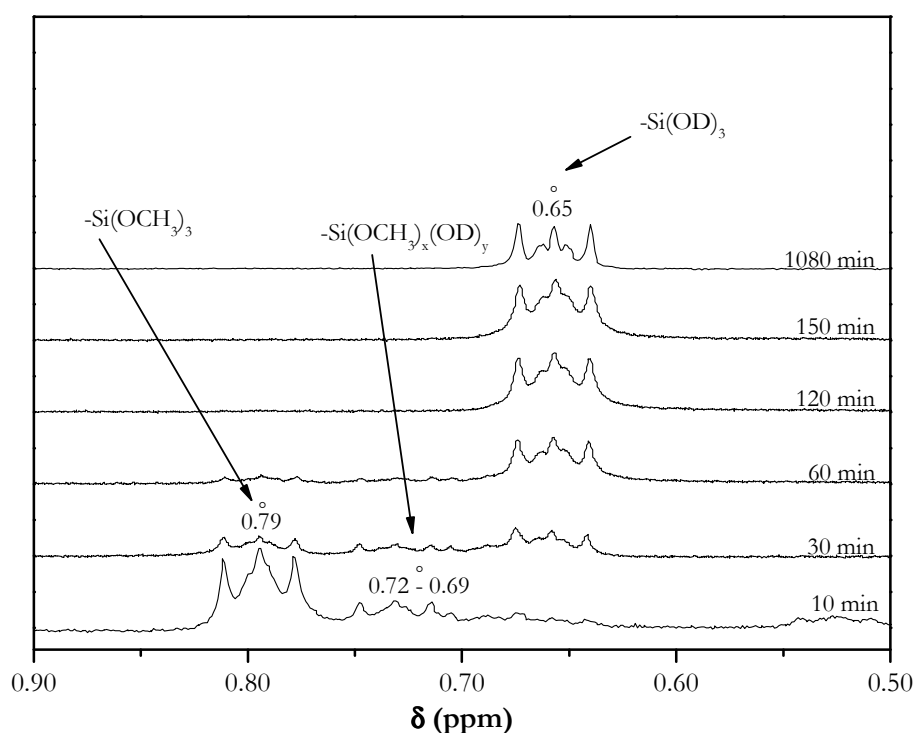


Figura 4.13. Espectro ^1H RMN de la disolución de MPS al 1% en vol. en agua deuterada a pH 4 para cortos tiempos de hidrólisis en la región desde 0.90 a 0.50 ppm

En la literatura se ha encontrado que para estudiar la cinética de hidrólisis del γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane también se ha usado la ^1H RMN^{15,40}, planteando la imposibilidad de distinguir entre varios intermedios de hidrólisis debido al solapamiento entre las señales situadas en la región de bajos desplazamientos químicos (0.60-0.82 ppm). En el caso que se está estudiando (Figura 4.13), también se observa este solapamiento en la región debida al acoplamiento entre los protones del CH_2 adjunto al átomo de Si y los deuterios presentes en los grupos silanol formados, por lo que tampoco ha sido posible distinguir entre los distintos intermedios, pero se ha constatado que el acoplamiento en esa región es diferente dependiendo del número de grupos $(-\text{OCH}_3)_n$ u $(\text{OD})_n$ unidos al átomo de Si. A 15 min, se observa un multiplete a 0.79 ppm, debido al acoplamiento de los H_A con H_G en moléculas $(\text{R}-\text{C}(\text{H}_\text{A})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$. A 0.72-0.69 ppm, son observados dos multiplotes solapados debido al acoplamiento de los H_A con H_G y H_A con los deuterios en moléculas con uno y dos

grupos OD unidos al Si ($\text{R-C(H}_A)_2\text{Si(OCH}_3)_2\text{OD}$ y $\text{R-C(H}_A)_2\text{Si(OCH}_3)(\text{OD})_2$). La señal a 0.65 ppm es observada cuando en la misma molécula tres grupos OCH_3 han sido reemplazados por tres grupos OD.

El acoplamiento de estos protones es distinto en función del número de grupos unidos al átomo de silicio ($-\text{OCH}_3$)_n o $(\text{OD})_n$, lo que queda evidenciado por la diferente multiplicidad de estas señales. Así, se puede ver a 10 min de hidrólisis dos picos a 0.80 y 0.74 ppm, correspondientes a un multiplete y un triplete, respectivamente. Estas señales son debidas al acoplamiento de los H_A con los H_G de los grupos metoxi y con el deuterio del grupo OD unidos al Si. A 30 min se observan tres picos a 0.80, 0.74 y 0.66 ppm que se deben al acoplamiento de los H_A con los protones de un grupo OCH_3 unido al silicio y con los deuterios de dos grupos OD unidos a ese silicio. Esto implica que una alta proporción de las moléculas de MPS se ha hidrolizado un grupo y en el resto dos. A medida que avanza el tiempo de hidrólisis, la relación de intensidades entre los multipletes implicados se invierte, lo que implica hay una mayor proporción de moléculas con dos grupos hidrolizados. A tiempos superiores a 18 h de hidrólisis se observa un único multiplete a 0.66 ppm (multiplete) correspondiente al acoplamiento de los H_A con tres grupos OD unidos al silicio.

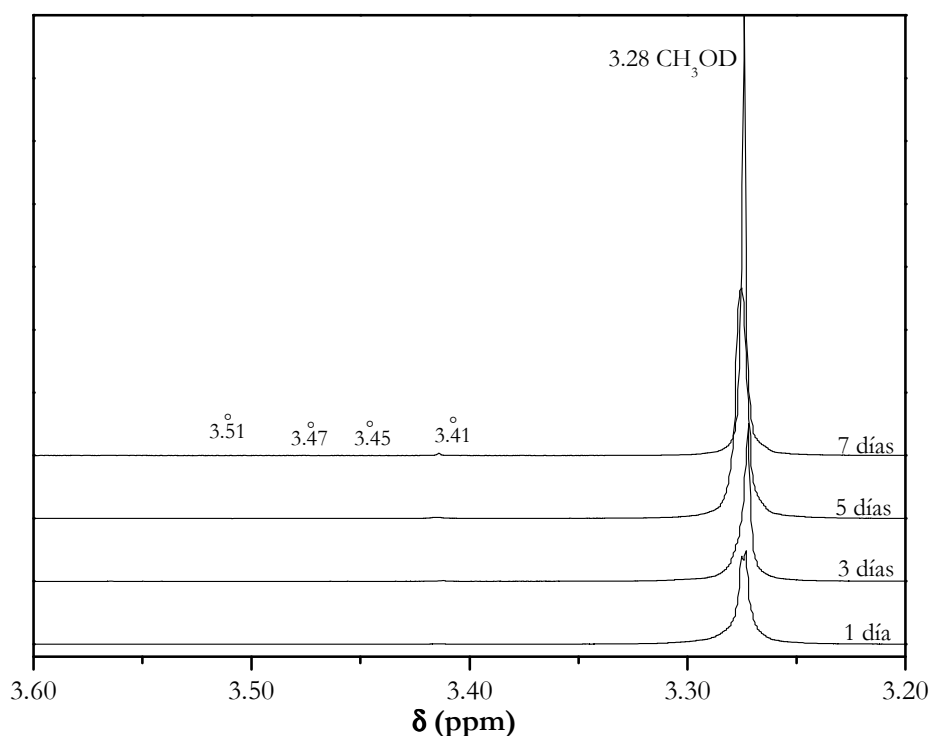


Figura 4.14. Espectro ^1H RMN de la disolución al 1% en vol. de MPS en agua deuterada a pH 4 para largos tiempos de hidrólisis en la región desde 3.60 to 3.20 ppm

En las Figuras 4.14 y 4.15, se observan las gráficas correspondientes a los espectros de ^1H RMN de la disolución al 1% vol. de MPS en agua deuterada a pH 4 para largos tiempos de hidrólisis en las regiones comprendidas entre 3.60-3.20 y 0.90-0.50 ppm respectivamente, como desde el primer día de hidrólisis de la disolución, se produce un aumento de intensidad de la señal metanol (CH_3OD a 3.28 ppm) y de las señales correspondientes a moléculas con tres grupos OD (a 0.65 ppm) e incluso su deformación. Este efecto es debido a los fenómenos de condensación que están teniendo lugar entre los grupos silanol (Si-OD) de las distintas moléculas de silano. Sin embargo, a cortos tiempos de hidrólisis (Figura 4.10 y Figura 4.13), este efecto se ha visto que era prácticamente despreciable. Tan solo a las 18 h parece observarse ligeramente un aumento en la señal del CH_3OD .

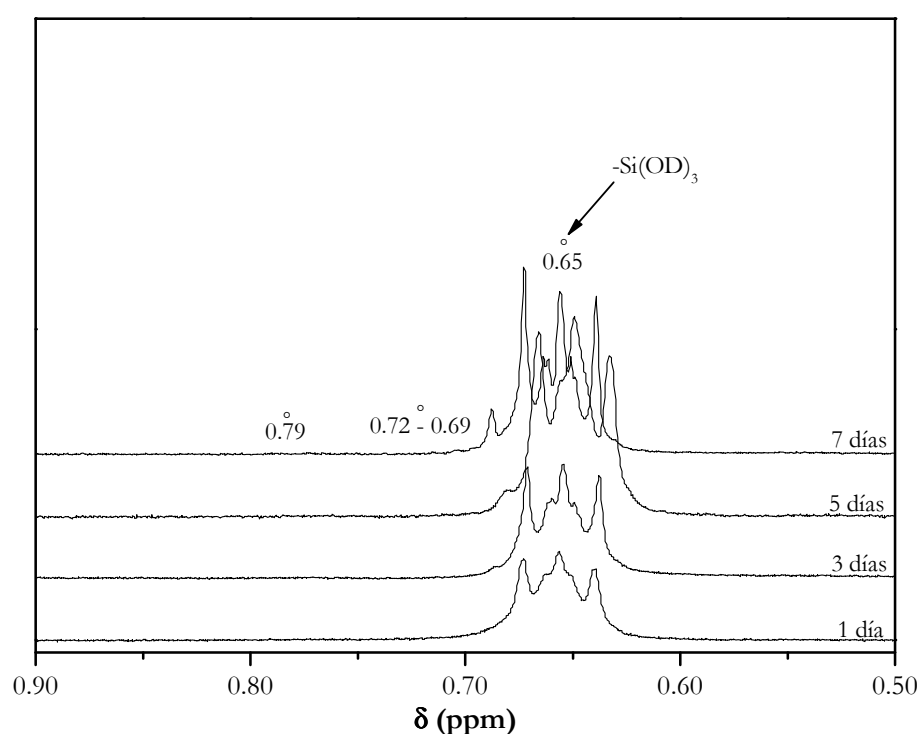


Figura 4.15. Espectro ^1H RMN de la disolución de MPS al 1% en vol. en agua deuterada a pH 4 para largos tiempos de hidrólisis en la región desde 0.90 a 0.50 ppm

Este efecto de la condensación afecta también a las señales no involucradas directamente en el proceso de hidrólisis, como es el caso de los protones vinílicos, como se puede ver en la Figura 4.16 correspondiente a esta misma disolución para cortos tiempos de hidrólisis, en la región desde 6.30 a 5.30 ppm. La intensidad y forma de las señales correspondientes a los protones vinílicos (a 6.05 y 5.62 ppm) no varía prácticamente con el tiempo, a excepción de las señales a 10 min, que tienen una intensidad bastante superior a las demás, e incluso se han observado dos nuevas señales a 5.93 y 5.42 ppm. Esto es debido a que al preparar la disolución y con el objetivo de intentar homogeneizar la misma se agitó, lo

que dio lugar a la formación de especies de condensación. La presencia de estas especies condensadas afecta al entorno químico de muchos de los protones presentes, como se ha visto para el caso de estos protones vinílicos. Estas mismas señales fueron observadas por Savard¹⁸ para tiempos de hidrólisis de 270 min en una disolución de MPS a pH 2.4 en D₂O/etanol, y las asignaron a la formación de especies condensadas a medida que avanzaba el tiempo de hidrólisis. Al pasar el tiempo y mantener la disolución en reposo, se ha visto como esos dos nuevos picos desaparecen y las señales de los protones vinílicos recobran su intensidad normal, lo que coincide con lo que se ha observado para las disoluciones a pH 4, sobre la baja velocidad de condensación a pH ácido. Luego, la alta intensidad de estas señales a los 10 min, puede deberse a la brusca agitación aplicada en el tubo de resonancia, por lo que, si tal y como se ha visto, a los 10 min ya existía una cierta cantidad de grupos silanol, y la agitación favorece la aproximación entre las distintas moléculas de silano, las reacciones de condensación entre los grupos SiOD pueden estar favorecidas al estar más próximos entre sí.

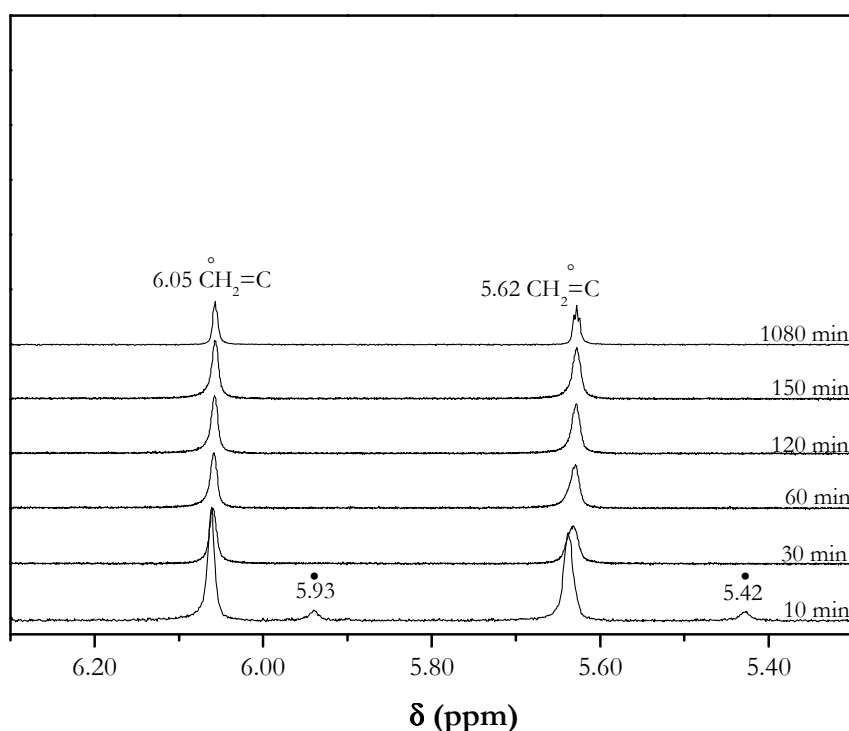


Figura 4.16. Espectro ¹H RMN de la disolución al 1% en vol. de MPS en agua deuterada a pH 4 para cortos tiempos de hidrólisis en la región desde 6.30 a 5.30 ppm

Savard¹⁸ ha explicado que el MPS es poco soluble en agua cuando está en forma de trialcóxi, pero se vuelve soluble una vez hidrolizado. Como consecuencia de la presencia de estos grupos metoxi en esas moléculas parcialmente hidrolizadas que han condensado, puede que los productos de condensación formados sean poco estables, debido precisamente a esa

falta de solubilidad que aportan los grupos alcoxi, y que al tratarse de reacciones reversibles³⁷ terminen por desaparecer, favoreciendo el desplazamiento de la reacción hacia los reactivos. Al comparar esta figura con la Figura 4.17, para la misma disolución pero a tiempos superiores, se observa un aumento y deformación de las señales debidas a los protones vinílicos (a 6.05 y 5.62 ppm), que como se ha explicado para la Figura 4.14 y la 4.15, se debe a la formación de especies condensadas cuya presencia afecta al entorno químico de muchos de estos protones.

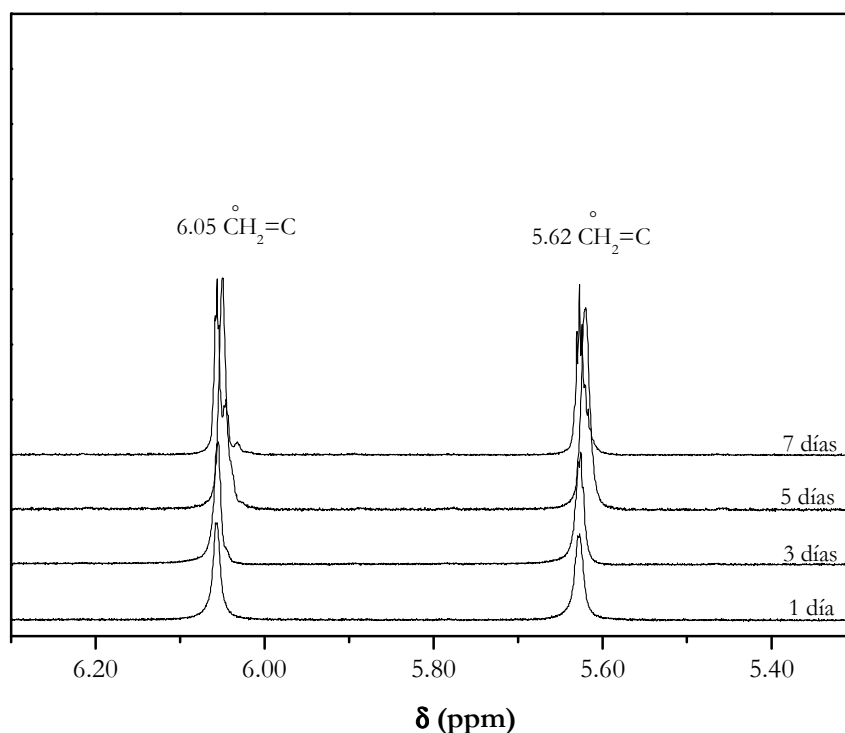
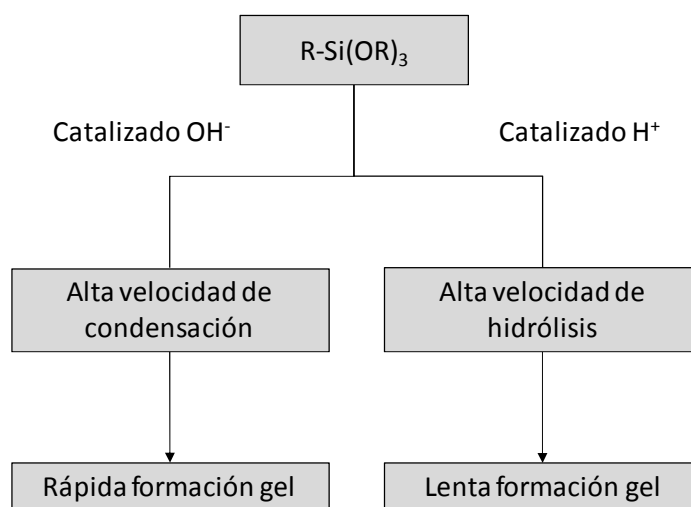


Figura 4.17. Espectro ^1H RMN de la disolución al 1% en vol. de MPS en agua deuterada a pH 4 para altos tiempos de hidrólisis en la región desde 6.30 a 5.30 ppm

Como se ha comentado anteriormente, las variaciones observadas en la intensidad y multiplicidad de las señales a 6.06 y 5.63 ppm (protones vinílicos), 3.28 ppm (CH_3OD) y 0.65 ppm (acoplamiento de los H_A con los deuterios de los grupos OD en moléculas $\text{R-C}(\text{H}_\text{A})_2\text{Si}(\text{OD})_3$) son debidas a modificaciones en la estructura y el entorno químico de las moléculas, como resultado del proceso de condensación³⁹. Pero los cambios en la señal del metanol deuterado (a 3.28 ppm) son mucho más importantes y podrían ser causados por la solubilidad que estos productos de condensación puedan tener en metanol (donde parecen ser solubles) y no en agua (donde parecen ser insolubles). Esta idea se ve apoyada por las observaciones realizadas por Salon²², donde habla sobre la formación de productos de condensación solubles a partir de disoluciones etanol/agua (80/20) al 10% en MPS, mientras

que a partir de otros silanos como el γ -dietilentriaminopropiltrimetoxisilano, en la misma disolución tiene lugar la precipitación de esas especies de condensación.

Es necesario que pasen días para que el proceso de condensación adquiriera una importancia relevante, debido a la alta estabilidad de la disolución a este pH. Luego es posible trabajar con estas disoluciones durante bastante tiempo, puesto que los fenómenos de condensación ocurren a velocidades bastante bajas, lo que permite trabajar con una disolución con una alta cantidad de grupos silanol durante bastante tiempo, ya que estas condiciones no solo promueven la hidrólisis de los alcóxidosilanos, sino que promueven la estabilidad de los grupos silanol⁴¹ presentes en la disolución (Esquema 4.1).



Esquema 4.1. Efecto del pH sobre la hidrólisis y condensación de alcóxidosilanos⁴¹

Una vez llevado a cabo el estudio de la disolución a pH 4, se pretenden comparar estos resultados con los obtenidos para esta misma disolución, solo que a pH 6. En la Figura 4.18, se presenta el espectro ^1H RMN de la disolución al 1% en vol. de MPS en agua deuterada a pH 6 para diferentes tiempos de hidrólisis en la región desde 3.60 a 3.00 ppm. Se observa como son necesarios 3 días para ver como la intensidad de la señal a 3.51 ppm, correspondiente a moléculas con 3 grupos metoxi, se ha reducido a algo menos de la mitad. Para las señales que parecen en la región entre 0.90 y 0.50 ppm (Figura 4.19) también se observa esta reducción. Sin embargo, esto no coincide con lo que ha sido observado por FTIR-ATR. La justificación para que estas bandas disminuyan su intensidad considerablemente a tiempos inferiores a los observados por ^1H RMN puede estar relacionada con el hecho de que las disoluciones preparadas para su estudio mediante FTIR-ATR se mantienen en agitación continua mientras dura el mismo, y como ya se ha

mencionado anteriormente, la agitación favorece el que tengan lugar los procesos de condensación, por lo que, en disoluciones donde el pH de la misma hace que la velocidad de condensación sea ya alta se ve aún más acentuado. Sin embargo, en las preparadas para el análisis mediante ^1H RMN no es posible mantener la agitación, por las características de la propia técnica, puesto que para este último caso la muestra analizada es siempre la misma, y se prepara en un tubo de resonancia, lo que impide su agitación constante. Además, las velocidades de hidrólisis en D_2O son inferiores a las velocidades de hidrólisis observadas en H_2O , tal y como se comprueba no solo para las disoluciones a pH 6, sino también para las preparadas a pH 4. Un hecho similar fue observado por Cunliffe³⁸ y Lund⁴², atribuyéndolo a un efecto cinético isotópico.

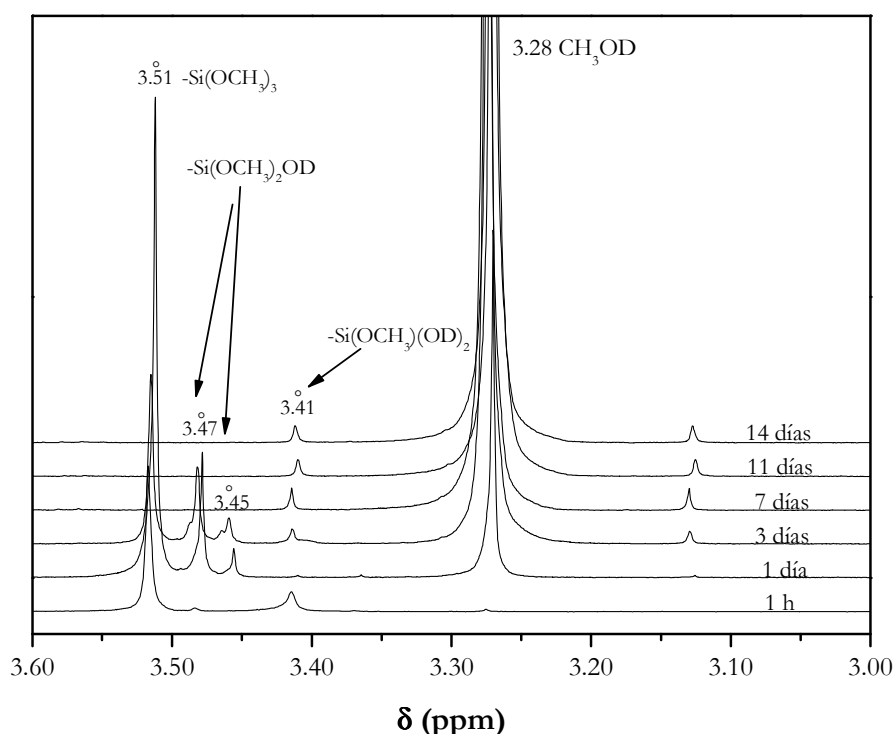


Figura 4.18. Espectro ^1H RMN de la disolución al 1% en vol. de MPS en agua deuterada a pH 6 para diferentes tiempos de hidrólisis en la región desde 3.60 a 3.00 ppm

Por lo tanto, la agitación no solo acelera los fenómenos de condensación, sino también los de hidrólisis, aunque parece que una vez que la disolución se mantiene en reposo la reacción a partir de la cual se forman estos productos de condensación revierte hacia los reactivos.

A los 7 días (Figura 4.18), no se observa ninguna señal correspondiente a los grupos metoxi en el rango entre 3.53-3.40 ppm. La desaparición de las señales correspondientes a moléculas con un grupo silanol (SiOD) ocurre también de forma más lenta. En este caso, la

señal a 3.41 ppm no se ha incluido, puesto que tal y como se puede observar en la Figura 4.18, al aumentar el tiempo de hidrólisis se observa la formación de lo que podrían ser satélites del metanol. La aparición de estos satélites solo tiene sentido cuando la concentración de alguna de las especies presentes en el medio es lo suficientemente grande, lo cual no tiene sentido en este caso, puesto que como se ha visto en el estudio realizado a la disolución a pH 4 el metanol procedente de la hidrólisis de los grupos metoxi, no es lo suficientemente grande como para dar lugar a la aparición de estos satélites. Por ello, su aparición tiene que deberse a algún otro factor que esté provocando un aumento tan grande en esta señal, como la solubilización de parte de los productos condensados en ese metanol. En este caso, al haber una mayor cantidad de productos condensados, el efecto sobre el metanol es mayor, saturándose esta señal.

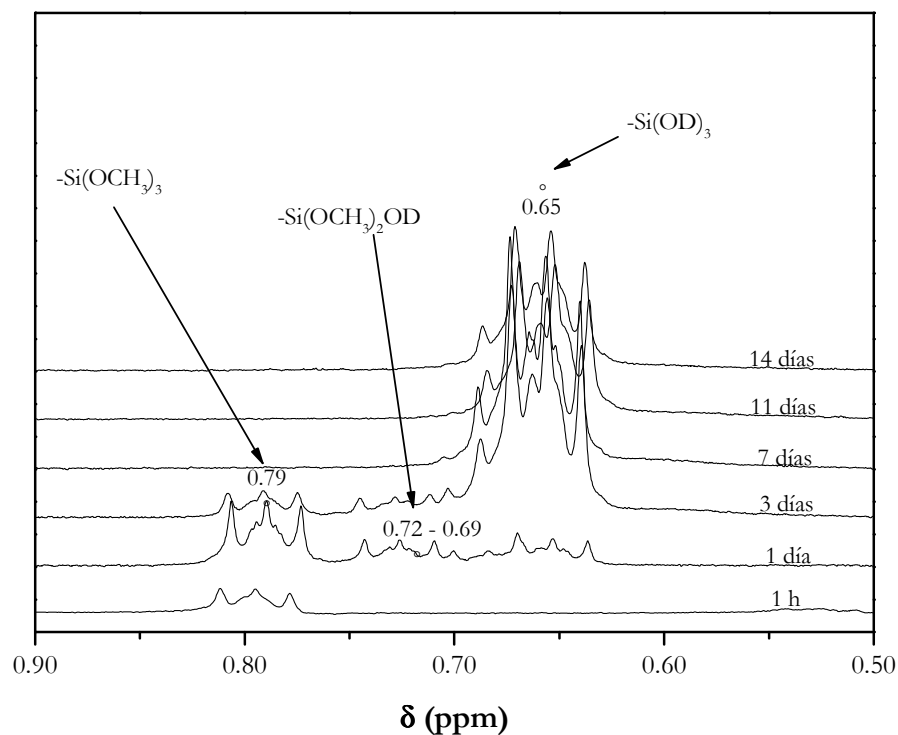


Figura 4.19. Espectro ^1H RMN de la disolución al 1% en vol. de MPS en agua deuterada a pH 6 para distintos tiempos de hidrólisis en la región desde 0.90 a 0.50 ppm

En la Figura 4.20 se ha observado claramente el efecto de la condensación sobre las señales de los protones vinílicos. Se comprueba como para 1 y 3 días de hidrólisis, tiempo para el cual aún están presentes las señales correspondientes a especies con grupos metoxi (grupos hidrolizables), los picos correspondientes a estos protones vinílicos se ven muy afectados por las modificaciones que están ocurriendo en su entorno, y que al igual que se ha explicado para la disolución a pH 4, puede deberse a los cambios provocados por los

fenómenos de condensación que están teniendo lugar en la disolución, que en este caso son más importantes que los propios fenómenos de hidrólisis⁴³.

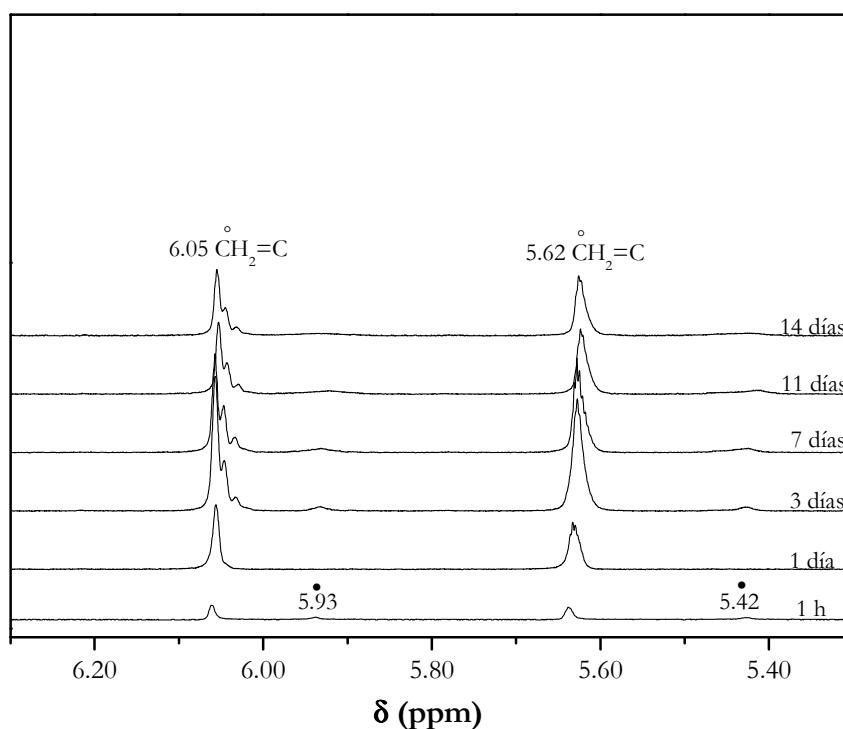


Figura 4.20. Espectro ¹H RMN de la disolución al 1% en vol. de MPS en agua deuterada a pH 6 para diferentes tiempos de hidrólisis en la región desde 6.30 a 5.30 ppm

La conversión de los grupos metoxi a silanol durante la hidrólisis ha sido seguida por integración de la señal del CH₃OD (3.28 ppm), como se puede ver en la Figura 4.21 para una disolución de MPS al 1 % en vol. en agua deuterada a pH 6. Tal y como se hizo para la disolución a pH 4, se ha asumido que la hidrólisis era completa cuando la integral de la señal del metanol deuterado se hacía constante¹⁸. Por integración del resto de señales, se puede determinar a cuántos protones integra cada una de ellas, y seguir así el avance del proceso de hidrólisis. En el caso de la disolución a pH 6, como la hidrólisis y la condensación ocurren prácticamente de manera simultánea, no ha sido posible encontrar un tiempo para el cual la señal del metanol sea constante. Lo que se ha hecho ha sido calcular la integral para cada una de las señales relacionadas con los protones metoxi (3.51, 3.47, 3.45 y 3.41 ppm) y la del metanol (3.28 ppm) y se ha tomado 7 días como el tiempo al cual la conversión de los grupos metoxi es del 100%, puesto que es el tiempo al cual las señales de los grupos metoxi desaparecen por completo. Es necesario tener en cuenta que el cálculo de la integral del metanol se vea afectado por los procesos de condensación que están teniendo lugar, por lo que los resultados obtenidos son únicamente orientativos.

A las 18 h, tan solo en un 33% de las moléculas con tres grupos metoxi ha tenido lugar su sustitución por algún OD. A los 2 días, la conversión ha sido del 75%, a los 3 días de un 90% y a los 4 días, el 99% de los grupos metoxi han desaparecido.

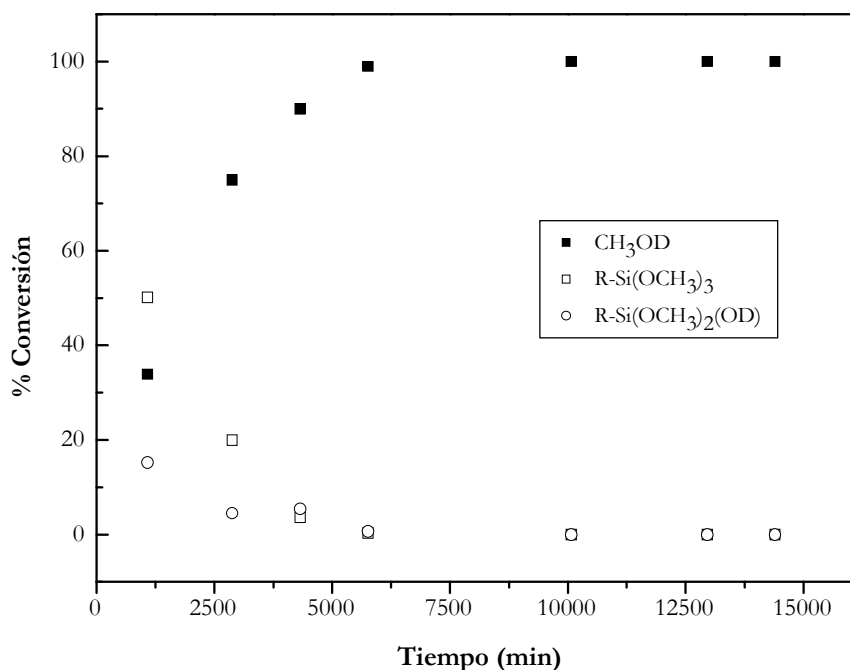


Figura 4.21. Porcentaje de conversión de los distintos intermedios de hidrólisis y del metanol liberado en la reacción de hidrólisis para la disolución de MPS al 1% en agua deuterada a pH 6

Al representar el tiempo al cual el área de la banda a 1078 cm^{-1} desaparece frente al pH de la disolución de trabajo (Figura 4.22) para los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR y ^1H RMN, se puede observar la misma fuerte dependencia que existe entre el pH y el tiempo de hidrólisis a partir de los resultados obtenidos mediante ambas técnicas. También se comprueba como los tiempos de hidrólisis observados para la completa desaparición de los grupos metoxi son mayores a partir del estudio realizado mediante ^1H RMN, lo cual se atribuye a que en infrarrojo el solapamiento entre las bandas que aparecen como consecuencia de los fenómenos de condensación y las bandas correspondientes a especies no hidrolizadas dificulta el seguimiento de estas últimas, aunque también puede relacionarse con el efecto producido por la presencia de D_2O (utilizado en RMN) en lugar de H_2O (utilizado en FTIR-ATR), que ralentiza el proceso de hidrólisis.

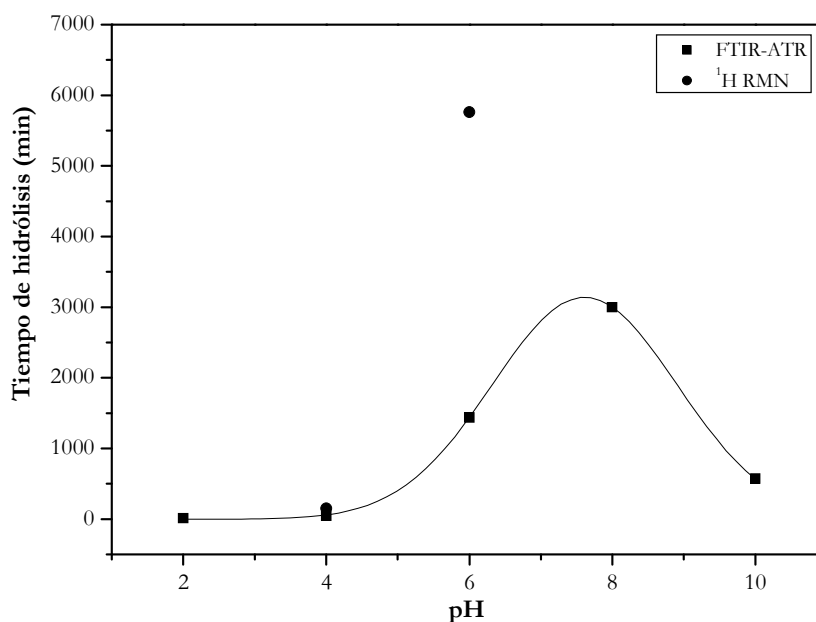


Figura 4.22. Comparación entre los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR y ¹H RMN en cuanto a la dependencia del tiempo de hidrólisis requerido para la aparición de los grupos silanol con el pH de la disolución de silano

Finalmente, y en base a los resultados obtenidos a partir de la disolución acuosa de MPS a pH 4 y 25 °C, se pretende determinar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de hidrólisis de la disolución a este pH, con el objetivo de intentar minimizar la velocidad de condensación para tener una disolución que se pueda utilizar durante más tiempo como promotor de la adhesión. Para ello, se lleva a cabo un estudio de esta disolución a 5 °C.

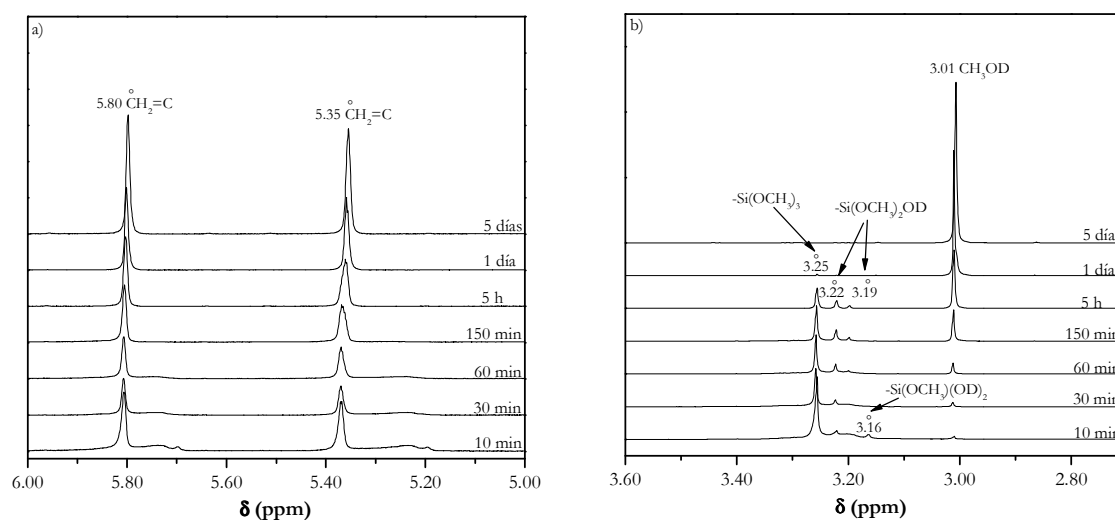


Figura 4.23. Espectro de ¹H RMN de la disolución al 1% en volumen de MPS en agua deuterada a pH 4 y 5 °C para las regiones entre a) 6.00-5.00 ppm y b) 3.60-2.70 ppm

Las gráficas correspondientes a este estudio se muestran en las Figuras 4.23 a) y b). Todos los picos aparecen ligeramente desplazados hacia valores inferiores con respecto a los valores observados a 25 °C. Tal y como se observa para la región entre 3.60-2.70 ppm, se comprueba como las velocidades de hidrólisis han disminuido muy considerablemente con respecto a la disolución a 25 °C, observándose como para 1 día de hidrólisis queda aún una muy pequeña fracción de grupos sin hidrolizar. Se observa, también, como es necesario esperar 5 días para que aumente la señal del CH₃OD. Esta modificación en la señal del metanol se debe a la formación de especies de condensación, y es menor que el observado en la disolución a 25 °C. Exactamente igual ocurre con las señales de los protones vinílicos (Figura 4.23 a). Estos resultados son coherentes con la información encontrada en la literatura^{24,35}, donde se ha observado, a partir de estudios llevados a cabo a temperaturas superiores a 25 °C, que incrementos de ésta daban lugar a una importante aceleración de los procesos de condensación.

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos mediante el estudio por ¹H RMN para las disoluciones a pH 4 y 6, se puede concluir que, al igual que se observó tras el estudio por FTIR-ATR, las velocidades de hidrólisis a pH 4 son mucho mayores que a pH 6, al contrario de lo que ocurre con las velocidades de condensación. Luego, es necesario un tiempo de 150 min para asegurar la completa hidrólisis de la disolución a pH 4 y 5 días para la completa hidrólisis a pH 6. Por comparación con los valores obtenidos mediante infrarrojo, se comprueba que en D₂O las velocidades de hidrólisis de las disoluciones de MPS son más lentas que en H₂O. También se ve como el paso de tener moléculas con un solo grupo alcoxi sin hidrolizar a moléculas completamente hidrolizadas ocurre de forma prácticamente inmediata, mientras que la pérdida del primero de los grupos alcoxi ocurre a velocidades relativamente lentas. Además, se observa que la agitación acelera los procesos de condensación, aunque una vez que la disolución permanece en reposo vuelve hacia la formación de aquellas especies más estables, que en el caso de la disolución a pH 4 son las hidrolizadas. Por otro lado, se detecta un cierto grado de solubilización de los productos de condensación en el metanol liberado en la hidrólisis del silano. Por último, todo lo ya concluido ha sido constatado con el estudio realizado a 5 °C, a excepción de las velocidades de hidrólisis y condensación que son inferiores a las observadas a 25 °C, por lo que para aumentar la estabilidad de la disolución con el tiempo se tiene que disminuir la temperatura de almacenamiento de la disolución a 5 °C.

A partir de estas conclusiones, se ha decidido trabajar con disoluciones acuosas de MPS al 1% y pH 4, variando los tiempos de hidrólisis con el fin de evaluar el efecto que el aumento de los fenómenos de condensación tienen sobre las propiedades de la película de silano y como éstas afectan a su respuesta como promotores de la adhesión. Con el mismo fin, se evaluará el efecto que tiene la preparación del recubrimiento silano a partir de disoluciones con distinto porcentaje y se compararán los resultados obtenidos con los obtenidos para disoluciones preparadas a pH 6.

4.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS DE MPS EN BASE ACUOSA SOBRE ACERO ELECTROZINCADO

La caracterización de las superficies de acero electrozincado y de las películas de MPS formadas sobre ellos a partir de disoluciones acuosas, permiten obtener información sobre los procesos involucrados en el desarrollo de estas películas y su relación con los procesos de hidrólisis y condensación que tienen lugar en estas disoluciones.

4.2.1. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE SILANO MEDIANTE FTIR-RA

Para caracterizar este recubrimiento silano es necesario comprobar si realmente se encuentra sobre la superficie. Para ello, se ha utilizado FTIR-RA aplicada a la superficie electrozincada con y sin el recubrimiento silano. La Figura 4.24 muestra el espectro correspondiente a una superficie de acero electrozincado.

La banda de absorción a 3430 cm^{-1} está asociada a la vibración de grupos hidroxilo. La presencia de agua está relacionada con el modo de vibración a 1594 cm^{-1} . La vibración de tensión del Zn-OH^{44} a 1420 y 1126 cm^{-1} y las dos bandas que aparecen a 866 y 825 cm^{-1} están relacionadas con las deformaciones asimétricas y simétricas de esta misma unión. La banda a 578 cm^{-1} se asigna a las vibraciones del enlace Zn-O^{45} . Comparando esta figura con la Figura 4.25, correspondiente al recubrimiento MPS formado sobre acero electrozincado desde una disolución al 1% de MPS en agua a pH 4 para distintos tiempos de hidrólisis, se observan nuevas bandas que confirman la presencia de MPS sobre la superficie metálica y bandas resultantes de la interacción entre grupos Si-OH procedentes de la disolución de silano con

grupos Zn-OH de la superficie metálica, la mayoría de las cuales aparecen resumidas en la Tabla 4.1 y se han observado en los espectros realizados a las disoluciones (Figura 4.1 y 4.2).

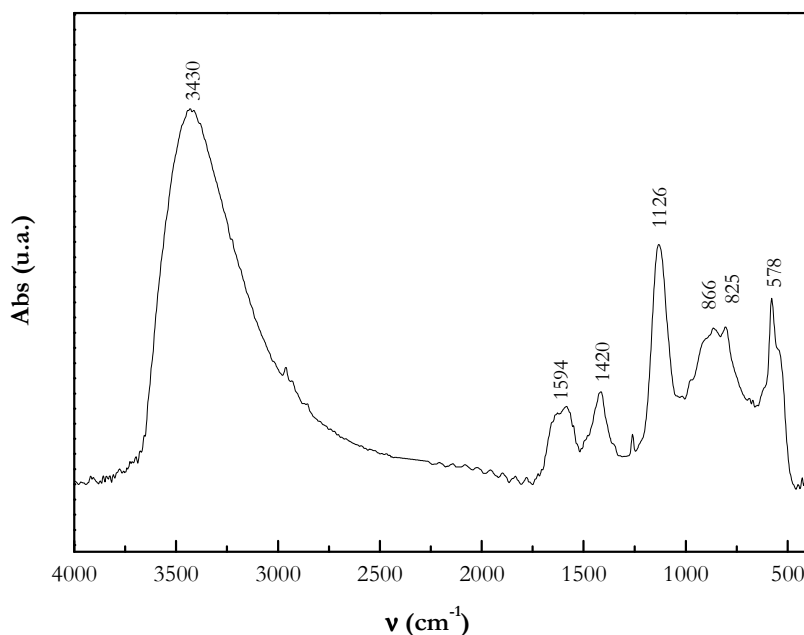


Figura 4.24. Espectro FTIR-RA de la superficie electrozincada

Estas nuevas bandas aparecen situadas a 1710, 1638, 1320 y 1296 cm^{-1} , y son asignadas a vibraciones de los enlaces C=O, C=C y C-O-C, respectivamente. Las bandas a 1204 y 1178 cm^{-1} son debidas a uniones Si-CH₂CH₂CH₂. Muchas de ellas han sido asignadas previamente en el espectro del silano puro (Figura 4.1) y en el de las disoluciones (Figura 4.2), y aparecen reflejadas en la Tabla 4.1.

Las bandas debidas a uniones SiOC, asignadas al rango 990-940 cm^{-1} , pueden solapar con los modos de vibración debidos a uniones Si-C (en Si-CH₂), que aparece en el rango entre 970-940 cm^{-1} , lo que dificulta la interpretación de la banda observada a 940 cm^{-1} . En base a los resultados obtenidos tras el análisis de las disoluciones, esta banda a 940 cm^{-1} , se ha relacionado con uniones Si-C (en Si-CH₂)⁴⁶, puesto que tal y como se observa en la Figura 4.2, no desaparece con el tiempo, por lo que no es debida a uniones metoxi-silano. Igual ocurre con la banda a 790 cm^{-1} , que se ha asignado a vibraciones Si-C en uniones condensadas (C-(SiO)_n)⁴⁷. La presencia de todas estas bandas confirma la existencia de la película de MPS sobre la superficie de acero electrozincado.

A partir de los datos encontrados en la literatura, la banda a 890 cm^{-1} se asigna a bandas de absorción por parte de grupos silanol (SiOH)^{26,32,36}. Por ejemplo, Zhu¹² justificaba la presencia de grupos silanol sobre una superficie de aluminio, tras el proceso de curado en la

estufa, como consecuencia de la hidrólisis de grupos etoxi-silano sin hidrolizar a partir del agua que se liberaba durante la condensación entre grupos silanol (SiOH), para dar lugar a uniones siloxano (SiOSi).

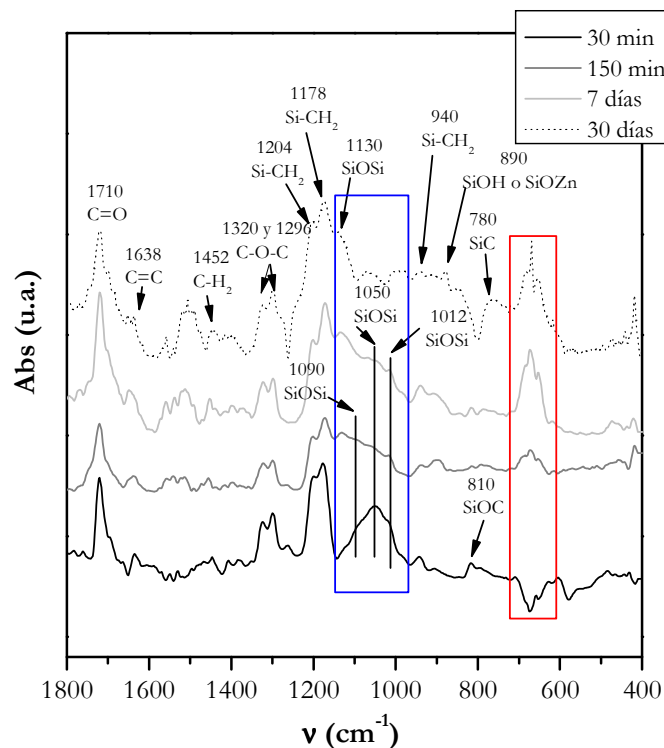


Figura 4.25. Espectro FTIR-RA de superficies electrozincadas recubiertas con la disolución de MPS al 1% en agua a pH 4, para distintos tiempos de hidrólisis (30 y 150 min, y 7 y 30 días) curados a 110 °C/60 min, para la región comprendida entre 1800 y 400 cm^{-1}

En el caso del titanio, diversos autores^{4,33,43} centran la banda (SiOTi) a 925 cm^{-1} , por lo que la banda SiOZn debe aparecer a valores muy similares, puesto que la diferencia de electronegatividad (ΔX), según la tabla de Linus Pauling⁴⁸, del enlace O-Ti^b ($\Delta X=2.0$) es muy similar a la del enlace O-Zn^b ($\Delta X=1.9$). Otros autores^{49,50} sitúan las bandas correspondientes a uniones SiOAl, solapadas con las bandas de condensación siloxano (SiOSi) en la región entre 1200-1000 cm^{-1} , lo que dificulta su seguimiento. No se han encontrado referencias que sitúen la banda SiOZn en un valor concreto, dando un intervalo de referencia entre 1000-900 cm^{-1} para las bandas de absorción correspondientes a las uniones entre el silano y una superficie metálica cualquiera (SiO-Metal).

Para determinar si la banda a 890 cm^{-1} se debe asignar a uniones SiOH y/o SiOZn, se ha estudiado lo que ocurre en la región entre 4000-3000 cm^{-1} , puesto que en esta región

^b Electronegatividad (X): Ti (1.5), Zn (1.6), O (3.5)

aparecen bandas de absorción características de los OH presentes en los grupos SiOH, donde además, las bandas de condensación no dan lugar a ningún otro tipo de absorción. Estos grupos aparecen en la región entre $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. La banda se centrará en una u otra longitud de onda dependiendo de si los grupos están libres o asociados, o dependiendo de los grupos que haya alrededor. Esta región se observa en la Figura 4.26 a), para recubrimientos formados a distintos tiempos de hidrólisis, tras permanecer 60 min en la estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se ve como en torno a 3600 cm^{-1} aparecen unas bandas de poca intensidad que podrían relacionarse con estos grupos, lo que indicaría que el entrecruzamiento no es máximo, existiendo grupos silanol en la película sin condensar tras el curado en la estufa.

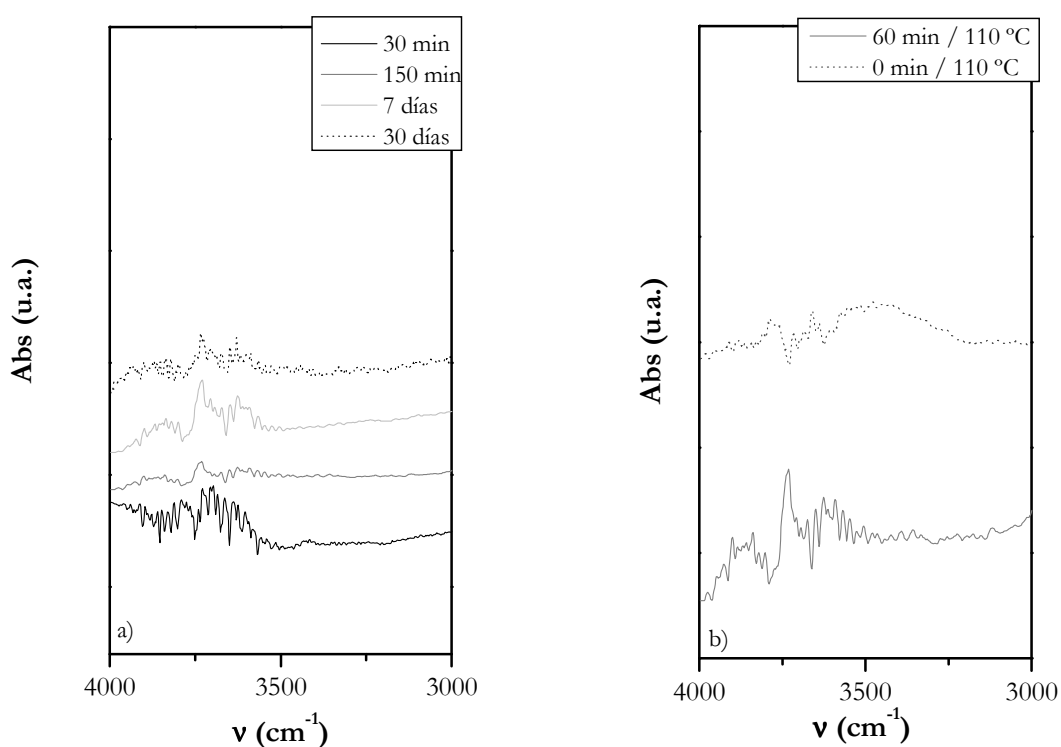


Figura 4.26. Espectro FTIR-RA de superficies electrozincadas recubiertas con la disolución de MPS al 1% en agua a pH 4. a) para distintos tiempos de hidrólisis, en la región comprendida entre 4000 y 3000 cm^{-1} curados a $110\text{ }^{\circ}\text{C}/60\text{ min}$ y b) para 150 min de hidrólisis con y sin curado durante 60 min a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, en la región comprendida entre 4000 y 3000 cm^{-1}

En la Figura 4.26 b) se representan los espectros correspondientes a recubrimientos preparados a partir de la disolución de MPS hidrolizada durante 150 min , antes y después de su curado en la estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Previo al proceso en la estufa se comprueba la existencia de una banda ancha centrada en torno a los 3300 cm^{-1} . Una banda con aspecto similar fue asignada por Zhu³² a los OH de los grupos silanol, aunque también podría deberse a la presencia de agua. Tras mantener esa superficie recubierta en la estufa bajo las condiciones ya especificadas, se produce la desaparición de la banda a 3300 cm^{-1} , bien porque se favorecen

los fenómenos de condensación entre grupos silanol o por eliminación del agua presente en la superficie.

Como se ha comprobado en el estudio mediante ^1H RMN, para la disolución acuosa de MPS a pH 4, a partir de los 150 min prácticamente el 100% de los grupos metoxi-silano (SiOCH_3) se han hidrolizado, por lo que las bandas debidas a vibraciones de los grupos metoxi solo se observan en el espectro correspondiente a los 30 min, donde estos grupos aún están presentes en la disolución.

La región entre $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, encuadrada en rojo, se ha asignado a uniones SiOZn . Las bandas que en el espectro de acero electrozincado aparecen a 866 y 825 cm^{-1} , corresponden a los modos de deformación ZnOH . Estas bandas son desplazadas hacia valores más bajos, alrededor de 631 y 601 cm^{-1} en el espectro de acero recubierto con MPS, cuando los grupos silanol condensan con los grupos hidroxilo de la superficie electrozincada para dar lugar a uniones SiOZn . Así, estas bandas se pueden relacionar con los modos de deformación simétricos y asimétricos de uniones SiOZn , mostrando la unión entre la superficie metálica y el silano. La justificación puede encontrarse en la escala de Linus Pauling⁴⁸, según la cual la diferencia de electronegatividad entre los elementos que forman parte de un enlace puede determinar el carácter iónico/covalente del mismo. Cuando el silano está unido a la superficie metálica, las uniones ZnO-H pasan a ser ZnO-Si . La diferencia de electronegatividad entre los elementos en uniones O-Si es mayor que la diferencia entre los elementos de las uniones O-H . Así, el carácter iónico de las uniones se incrementa, y estas bandas de absorción se desplazan hacia valores menores, tal y como se indica en algunas investigaciones⁴⁵. Lo mismo ocurre con la banda a 578 cm^{-1} , correspondiente a uniones Zn-O en el espectro del acero sin silanizar, que se desplaza a 480 cm^{-1} cuando el acero está recubierto con MPS⁴⁴. Esto no se observa en la banda situada a 1420 cm^{-1} en el espectro de acero electrozincado, que al desplazarse a valores inferiores se encuentra situada en la región correspondiente a los modos de absorción de las uniones silano y es posible que solapen con ellas.

Por otro lado, a partir de la información bibliográfica obtenida, se ha visto como algunos autores^{26,33} asignan las bandas situadas en la región entre $625\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ a uniones disiloxano (SiOSi). Esta región es ligeramente inferior a la observada para las bandas encuadradas en rojo, situadas en la región entre $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, pero dependiendo del entorno químico las bandas pueden aparecer ligeramente desplazadas, por lo que no se puede descartar la posibilidad de que se correspondan con uniones disiloxano en lugar de con uniones SiOZn .

La falta de homogeneidad de las películas de MPS formadas sobre acero electrozincado, dificulta el seguimiento de las bandas involucradas en la unión entre la superficie y la película de silano, así como las bandas debidas a los fenómenos de hidrólisis y condensación entre las propias moléculas de silano. A pesar de esta falta de homogeneidad, sí se puede establecer una tendencia que relacione los parámetros estudiados con las variaciones observadas en dichas bandas y el resto de ensayos.

Al aumentar el tiempo de hidrólisis, se observa un aumento de las bandas situadas en la región entre $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Independientemente de que estas bandas se asignen a la absorción por parte de uniones SiOZn o a uniones disiloxano, la conclusión que se puede extraer de las variaciones observadas en esa región es la misma: al aumentar el tiempo de hidrólisis, aumenta de la cantidad de silano sobre la superficie. Sin embargo, para 30 días se observa una disminución en la intensidad de estas bandas. Si se asume que son debidas a uniones disiloxano, al aumentar el tiempo de hidrólisis se observa su disminución y desaparición, como consecuencia del mayor grado de entrecruzamiento entre las moléculas de silano. Por otro lado, si se asume que esa región es debida a uniones SiOZn , al aumentar el tiempo de hidrólisis se observa su disminución como consecuencia de que la mayor cantidad de silano sobre la superficie dificulta la absorción de radiación por parte de estos grupos, lo que da lugar a una disminución de estas bandas.

La región entre $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, encuadrada en azul, que aparece en forma de una banda ancha, se asigna a las uniones siloxano (SiOSi)^{26,33,47,73} formadas como consecuencia de la condensación de los grupos silanol. En algunos casos, se pueden distinguir las bandas a 1130 , 1090 , 1050 y 1012 cm^{-1} cuya asignación ha sido detallada en la Tabla 4.2. En la región de condensación, a medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, cambian las especies de condensación que se forman, como se puede ver por las distintas bandas que aparecen. Para bajos tiempos de hidrólisis (30 min) parece que las especies predominantes de condensación son cadenas lineales cortas y especies cíclicas de pequeño tamaño, como indican las bandas a 1050 y 1012 cm^{-1} . A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, aumenta el tamaño de las cadenas o posibles ciclos formados como consecuencia de los fenómenos de condensación, dando lugar a largas cadenas lineales y polisiloxanos cíclicos con mayor número de átomos de silicio, como indica la banda a 1130 cm^{-1} y el ensanchamiento de la región situada entre $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Esto está justificado con lo observado en las disoluciones. Así, a partir de la disolución a pH 4 se observa, como a 30 min de hidrólisis, el número de grupos silanol es bajo, de tal forma que al condensar es más probable que se formen cadenas lineales de poca

longitud. A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, aumenta también en número de grupos silanol en la disolución, y en consecuencia, la probabilidad de formar largas cadenas y especies condensadas cíclicas es mayor.

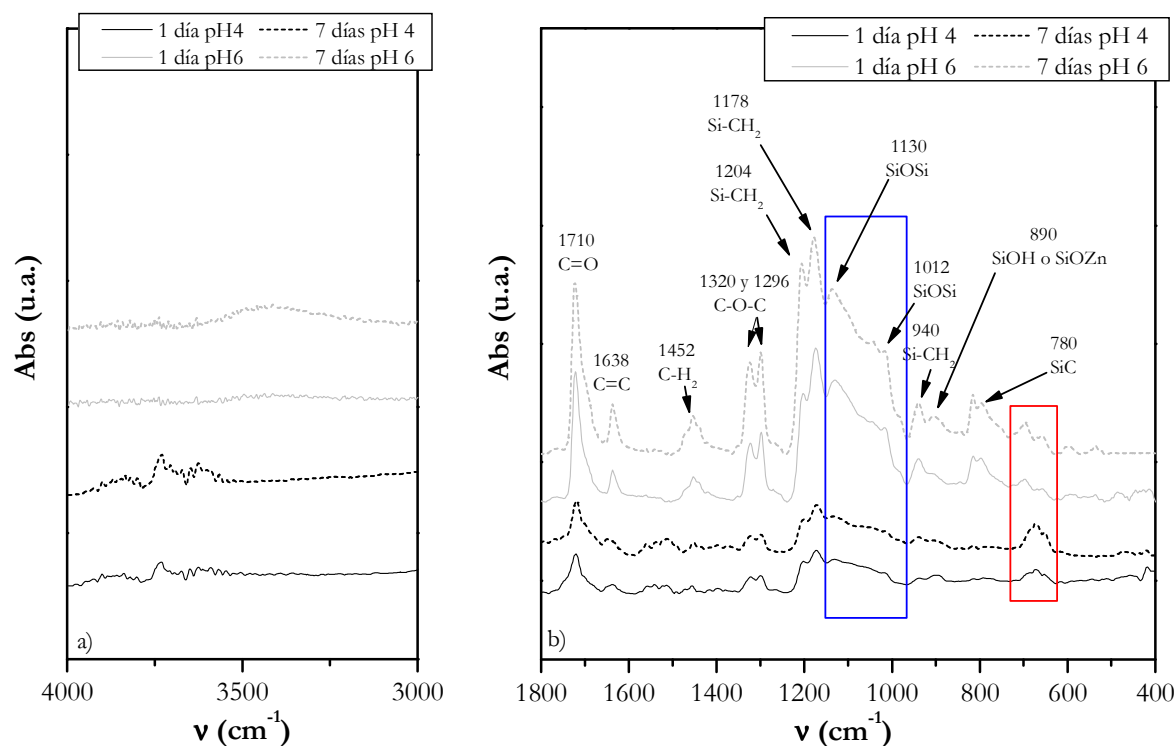


Figura 4.27. Espectro FTIR-RA de superficies electrozincadas recubiertas con la disolución de MPS al 1% en agua a pH 4 y 6, para distintos tiempos de hidrólisis a) en la región comprendida entre 4000 y 3000 cm^{-1} y b) en la región comprendida entre 1800 y 400 cm^{-1}

Para comprobar la influencia que tiene el pH sobre la película de silano, se comparan los espectros correspondientes a películas formadas a partir de disoluciones acuosas de MPS a pH 4 y 6, para tiempos de hidrólisis iguales (1 y 7 días). Los espectros correspondientes se muestran en la Figura 4.27 a) y b). Así, en la Figura 4.27 a), donde se representa la región comprendida entre 4000 y 3000 cm^{-1} , se observa como para los recubrimientos a pH 6 aparece la banda ancha centrada en torno a 3300 cm^{-1} , y que como se comentó anteriormente puede relacionarse con los OH de los grupos silanol o del agua, mientras que a pH 4 no se observa tal banda. Esto se explica por la mayor importancia que tienen los fenómenos de condensación a pH 6, dando lugar a la formación de películas altamente entrecruzadas lo que podría favorecer la retención de agua o estar dificultando la condensación entre grupos silanol presentes en la misma. Si se comparan los espectros, en la región comprendida entre 1800-400 cm^{-1} (Figura 4.27 b)), las bandas obtenidas para la película preparada a partir de la disolución a pH 6 son mucho más intensas que las preparadas a partir de pH 4, lo que indica

una mayor cantidad de silano sobre la superficie, como consecuencia del mayor entrecruzamiento entre las moléculas de silano presentes en la disolución, como ya se ha observado en el estudio de las disoluciones mediante FTIR y ^1H RMN (apartado 4.1.1 y 4.1.2). Con lo visto en estos apartados y con lo ya constatado por otros autores^{37,43}, se sabe que para valores de pH próximos a 7 la velocidad de hidrólisis es baja y la de condensación es alta, por lo que en disolución existe un número de especies de condensación (SiOSi) alto y un número de grupos hidrolizados (SiOH) bajo.

A partir del estudio de las disoluciones, se ha comprobado que para 1 día de hidrólisis de la disolución a pH 6, en torno a un 70% de los grupos metoxi-silano se han hidrolizado (Figura 4.21) para dar lugar a grupos silanol, muchos de los cuales han condensado entre sí formando uniones siloxano. Al entrar en contacto la superficie metálica con la disolución de silano, algunos de estos grupos silanol que no han condensado en la disolución se unen con la superficie metálica. Este mismo entrecruzamiento puede estar impidiendo el establecimiento de un mayor número de puentes de hidrógeno entre los grupos silanol de la disolución y los ZnOH de la superficie, por lo que la interfase silano-superficie tiene que ser más débil que la obtenida a pH 4. Posteriormente, a partir de los ensayos mecánicos, se comprobará si realmente el número de uniones entre la película de silano y la superficie metálica es tan bajo como para no asegurar una adecuada interfase.

El estudio realizado sobre las disoluciones mediante ^1H RMN revela como a los 7 días todos los grupos metoxi han desaparecido, por lo que si a este pH, las velocidades de condensación son altas, a priori la mayoría de los grupos silanol presentes en la misma han condensado rápidamente entre sí. Al igual que para 1 día, es de esperar que el bajo número de grupos silanol de lugar a una débil interfase con la superficie. La diferencia principal con las formadas desde pH 4, en la región entre $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.27 a), es la ausencia de las bandas a 3600 cm^{-1} (para pH 6), debido a la menor presencia de grupos SiOH por la importancia que tienen los fenómenos de condensación a este pH, y la presencia de la banda a 3300 cm^{-1} , debido a que el alto entrecruzamiento de la película dificulta la eliminación del agua retenido, así como la condensación entre los pocos grupos SiOH presentes.

Zhu³² comprobó, sobre aleaciones de Mg, que al silanizar con disoluciones de silano a pH neutro tenía lugar la disolución ácida del MgO según la siguiente reacción:



Como consecuencia de esta disolución ácida se liberan OH^- al medio, aumentando el pH. Este aumento del pH hace que se aceleren las velocidades de hidrólisis y condensación, por lo que, según Zhu, eso hace que se forme una doble banda a 1130 y 1030 cm^{-1} , asociada con largas cadenas de uniones siloxano (SiOSi) y que en consecuencia se favorezcan los fenómenos de condensación entre los grupos silanol. Sin embargo, se ha comprobado como otros óxidos (como el Al_2O_3) son estables en un rango de pH próximo a la neutralidad, por lo que no se espera que tenga lugar su disolución ácida.

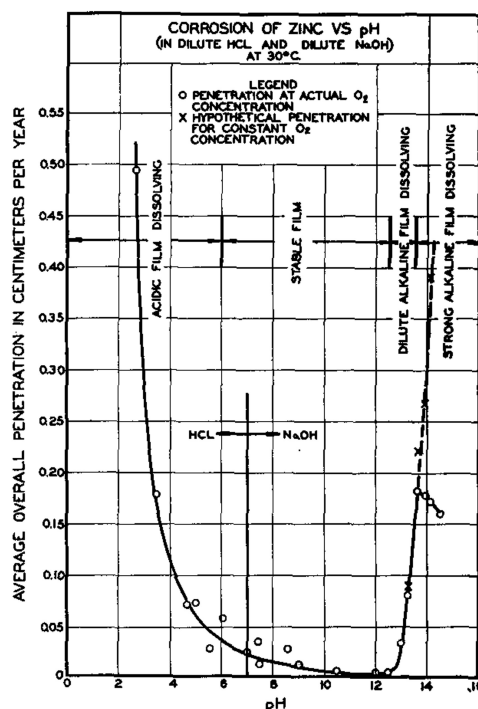


Figura 4.28. Corrosión del zinc frente al pH en medio HCl y NaOH diluidos⁵¹

En la Figura 4.28 se puede ver como el Zn es estable para valores de pH entre 7 y 12, pero a valores de $\text{pH} < 7$ tiene lugar la disolución ácida del Zn, entendiendo esta disolución ácida como la disolución química de la capa pasiva de zinc. A medida que el pH se vuelve más ácido, la disolución del zinc aumenta según la reacción:



El estudio mediante absorción atómica del agua en el que se han mantenido inmersas unas piezas de zinc durante 10 min (Tabla 4.4) refleja el alcance de la disolución del zinc en función del pH de esa agua, coincidiendo con lo comentado para la Figura 4.28. Según Yuan⁶⁹, para conseguir una adecuada orientación de las cadenas de silano sobre una superficie de zinc, es necesario trabajar con disoluciones en un rango de pH entre 6 y 9, puesto que

dentro de este intervalo de pH la película de óxido de zinc es estable⁵¹. Para valores de pH inferiores a 6 el zinc sufre disolución ácida.

Tabla 4.4. Valores en mg/L de zinc disuelto en agua a distintos valores de pH

pH	mg/L Zn
2.8	6.5 ± 0.2
4	4.14 ± 0.05
6	0.83 ± 0.03

Para comprobar si realmente la disolución ácida del zinc afecta al acabado superficial de estas superficies y como esto va a depender, en gran medida, del pH de la disolución de contacto, se ha analizado el aspecto superficial de dos piezas de acero electrozincado inmersas en agua a pH 4 y 6 durante 10 min, que es el tiempo de inmersión en las disoluciones de silano. Las micrografías correspondientes se muestran en la Figura 4.29.

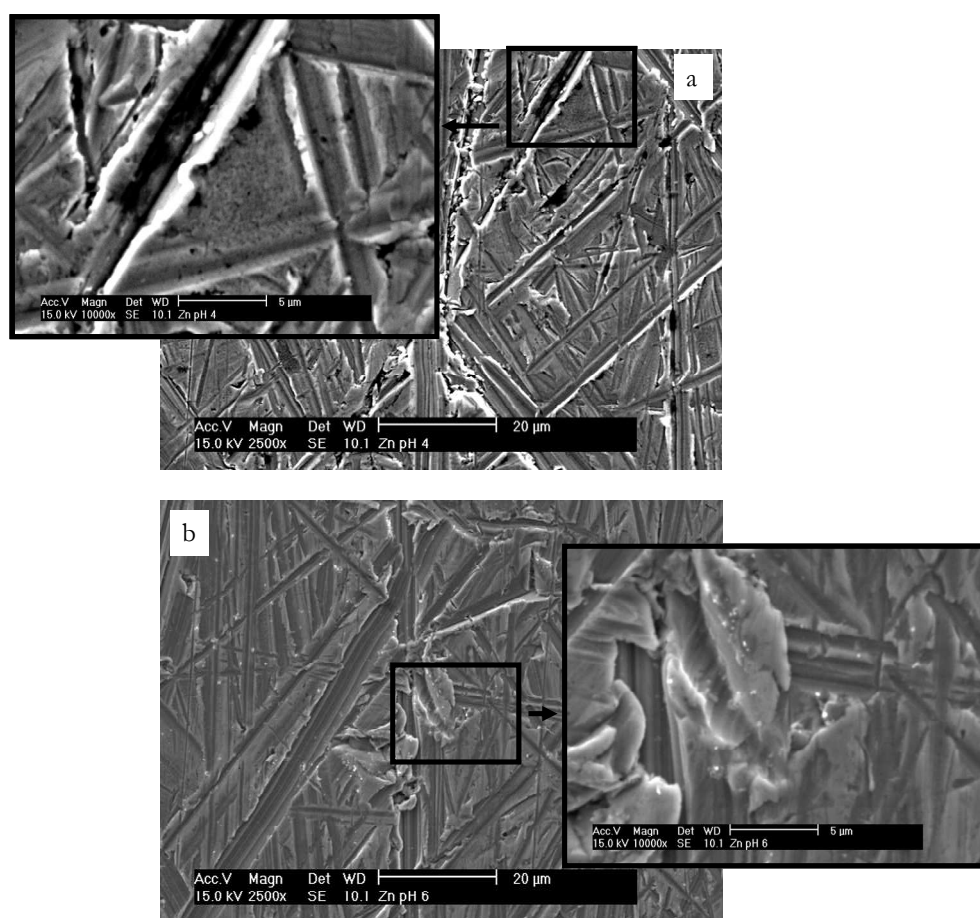


Figura 4.29. Micrografía electrónica de dos superficies de acero electrozincado que han estado inmersas durante 10 min en agua a pH 4 (a) y pH 6 (b)

Tal y como se puede observar en las micrografías de la Figura 4.29, el acabado superficial de la pieza inmersa en agua a pH 6 es muy diferente al observado a pH 4, aunque en ambas superficies se observa una importante rugosidad como consecuencia del lijado previo a la inmersión. A pesar de esta alta rugosidad, la pieza inmersa en agua a pH 6 tiene un aspecto superficial mucho más suavizado que la inmersa a pH 4. A diferencia de lo observado a pH 6, a pH 4 la superficie presenta una rugosidad a menor escala (micrométrica), caracterizada por pequeños valles y crestas. Este ataque se ve acentuado en los defectos superficiales presentes en el recubrimiento (marcas de lijado, inclusiones, etc), puesto que al tratarse de zonas más energéticas son más inestables y, en consecuencia, más propicias a ser atacadas.

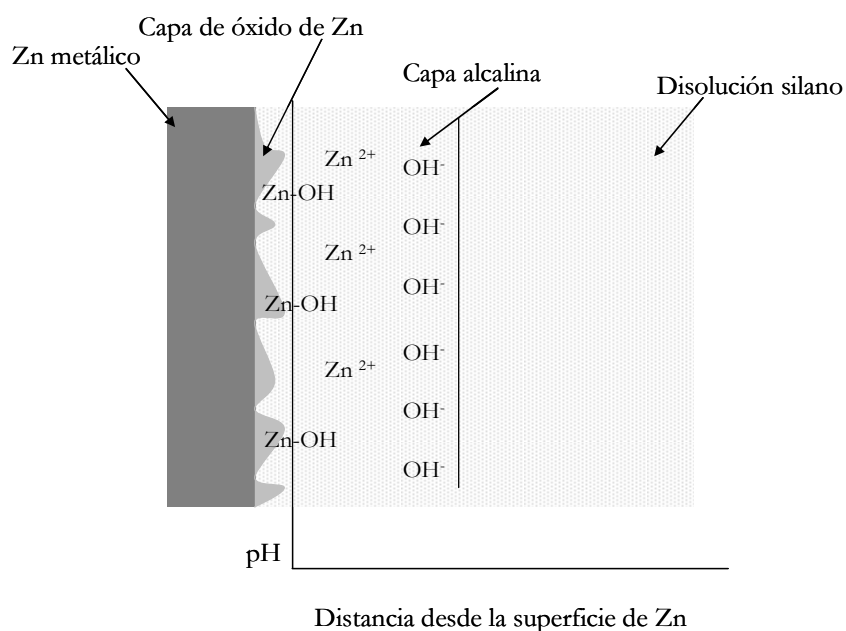


Figura 4.30. Esquema de la interfase metal-disolución de silano a pH ácido

Al entrar en contacto la superficie metálica con la disolución ácida de silano, tiene lugar un aumento de la concentración de grupos hidroxilo en las proximidades de la superficie, tal y como se esquematiza en la Figura 4.30. Este aumento en el número de grupos hidroxilo da lugar a un aumento del pH en esas zonas, aumentando la velocidad de condensación (Figura 4.2), y dando lugar a un aumento del grado de entrecruzamiento de la película de silano, que será mayor o menor dependiendo de la variación del pH. Pero la disolución del zinc no solo afecta al grado de entrecruzamiento sino que también genera una mayor irregularidad en la superficie, lo que puede influir en la forma en la que se distribuye la película de silano sobre la superficie metálica.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE SILANO MEDIANTE MEB

La MEB es una de las técnicas utilizadas para confirmar la presencia de silano sobre la superficie estudiada^{32,52} y determinar a escala micrométrica la distribución del silano sobre la superficie.

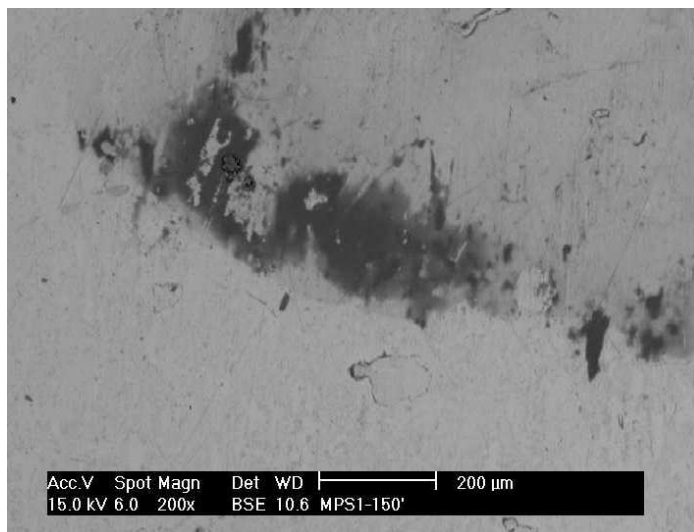


Figura 4.31. Micrografías electrónicas de barrido de una superficie de acero electrozincado recubierta con la disolución al 1% de MPS en agua a pH 4 y 150 min de hidrólisis

La Figura 4.31 muestra, a modo de ejemplo, la micrografía electrónica a 200 aumentos correspondiente a una superficie de acero electrozincado con un recubrimiento de MPS, a partir de una disolución hidrolizada durante 150 min. Con el fin de confirmar la presencia de silano sobre la superficie, se lleva a cabo un análisis composicional de la misma. Los elementos cuantificados han sido el silicio y el zinc. La micrografía que se presenta en esta figura se ha seleccionado como representativa de la película de silano formada a partir de este tipo de disoluciones, y en ella se pueden observar dos zonas claramente diferenciadas. Una zona de contraste oscuro, que se corresponde con contenidos en Si del orden del 16%, mientras que en las zonas más claras se detecta la presencia de silicio pero ésta está por debajo del límite de cuantificación (los análisis indican contenidos en silicio inferiores al 1%). Esto significa que una delgada película de silano está presente a lo largo de toda la superficie produciéndose grandes acumulaciones del mismo en determinadas zonas, por lo que la distribución de este recubrimiento sobre la superficie no es homogénea.

En la Figura 4.32 se muestran las micrografías correspondientes a 30 días de hidrólisis de la disolución de silano. Para este tiempo también se observan grandes acumulaciones de silano sobre distintas zonas de la superficie. A aumentos mayores, se observa que en aquellas

zonas donde el silano se ha acumulado en mayor cantidad, lo ha hecho de forma preferencial sobre las marcas de lijado, como muestra el análisis sobre zonas puntuales de la superficie mediante EDS, obteniéndose valores muy diferentes en cuanto a porcentaje en peso de silicio; porcentajes que van desde un 50%, en las zonas de contraste oscuro, que se corresponden con una mayor acumulación de silano, pasando por un 19%, en zonas intermedias y valores inferiores al 1% en las zonas más claras.

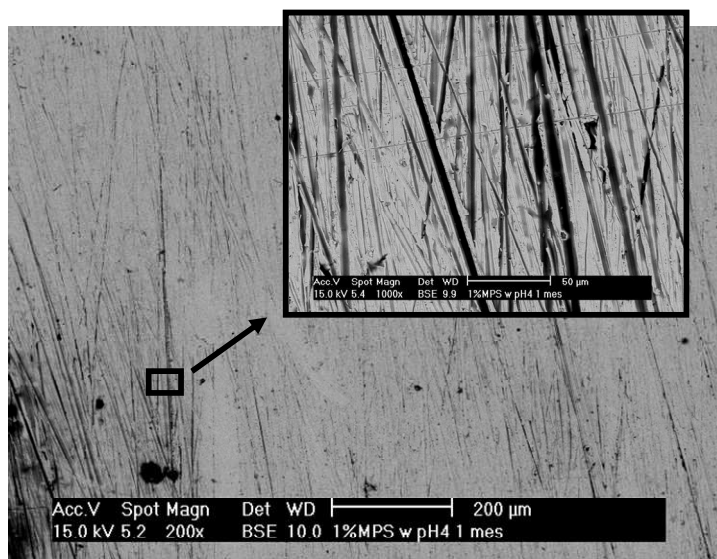


Figura 4.32. Micrografía electrónica de barrido de una superficie de acero electrozincado recubierta con la disolución al 1% de MPS en agua a pH 4 y 30 días de hidrólisis

Se ha considerado necesario llevar a cabo el estudio de la distribución de Si y Zn sobre la superficie de acero electrozincado con recubrimiento de MPS para determinar si el silano está presente sobre toda la superficie a modo de monocapas, aunque su distribución, como ya se ha visto, no sea uniforme como consecuencia de la acumulación de silano en determinadas zonas de la superficie. Para ello, se ha comparado la superficie silanizada con una superficie de acero electrozincado libre de silano.

En la Figura 4.33 se muestra una micrografía electrónica de una pieza de acero electrozincado sin recubrimiento silano. Se indica la zona sobre la que se ha realizado un análisis composicional en línea para el Si y el Zn (línea A-B). Este análisis composicional se ha tomado como base de partida para poder determinar si sobre las superficies recubiertas con silano está presente o no el silicio y si lo está, como se distribuye. Así, los valores de intensidad máximos y mínimos de Si sobre esta superficie electrozincada varían entre 0 y 11.

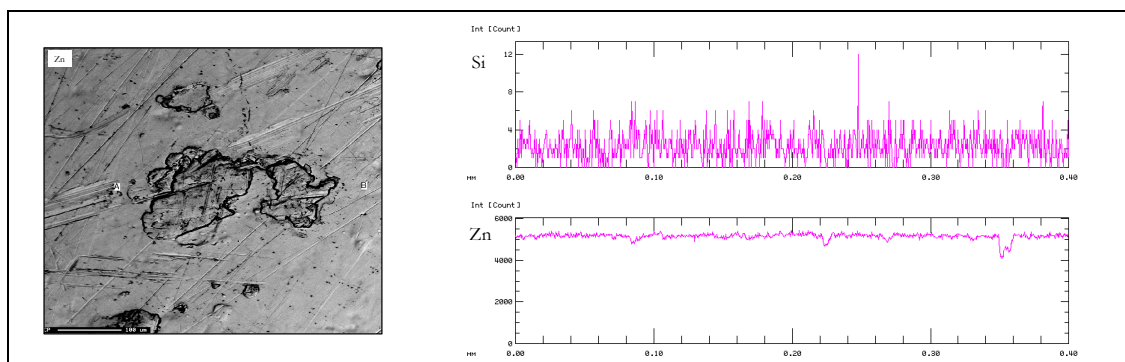


Figura 4.33. Micrografía electrónica que muestra la línea sobre la que se ha llevado a cabo el análisis composicional sobre una muestra de acero electrozincado (izq). Perfil de análisis composicional de Si y Zn (drcha)

En la Figura 4.34 se muestran, a modo de ejemplo, las micrografías electrónicas de dos piezas de acero electrozincado recubiertas con silano a partir de una disolución al 1% de MPS en agua a pH 4 para distintos tiempos de hidrólisis (150 min y 30 h), donde se ha llevado a cabo un perfil de análisis composicional sobre cinco regiones de la superficie.

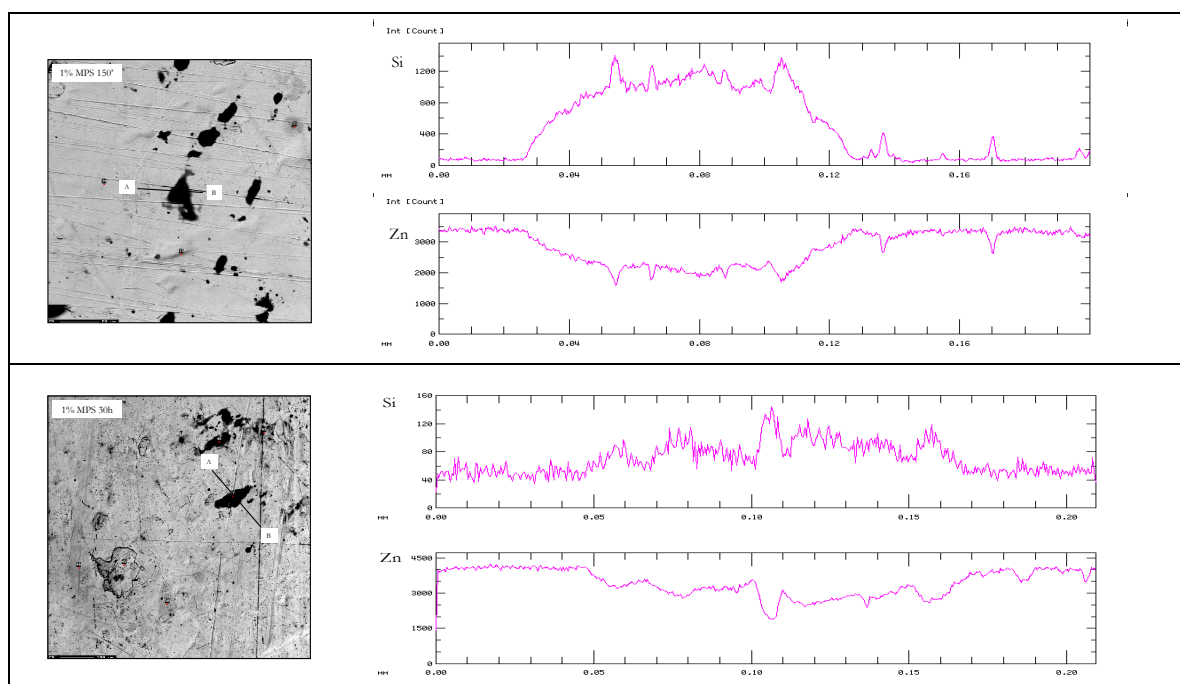


Figura 4.34. Micrografías electrónicas de piezas de acero electrozincado con recubrimiento de MPS para 150 min y 30 h de hidrólisis de la disolución que muestran la línea sobre la que se ha llevado a cabo el análisis composicional (izq). Perfil de análisis composicional de Si y Zn (drcha)

Los valores absolutos de intensidad de Si sobre estas superficies silanizadas varían entre 1405 y 32. Se observa como aumentos en la intensidad para el Si se corresponden con disminuciones en la del Zn, aunque estas disminuciones son menores a lo esperado por como

varía el Si, debido a que la presencia de estas acumulaciones de silano hacen que la capacidad de penetración del haz en capa electrozincada sea menor.

Comparando estos perfiles de análisis con el obtenido para la pieza que no ha sido recubierta con silano, se puede afirmar que sobre toda la superficie de las piezas recubiertas con MPS hay una delgada película de silano y mayores acumulaciones en determinadas zonas que aparecen en la micrografía con un color más oscuro. La presencia de esta delgada película de silano a lo largo de toda la superficie, acompañada por la formación de islas en zonas concretas de la misma, está de acuerdo con los resultados obtenidos por Basom⁵³ sobre superficies de vidrio y metal.

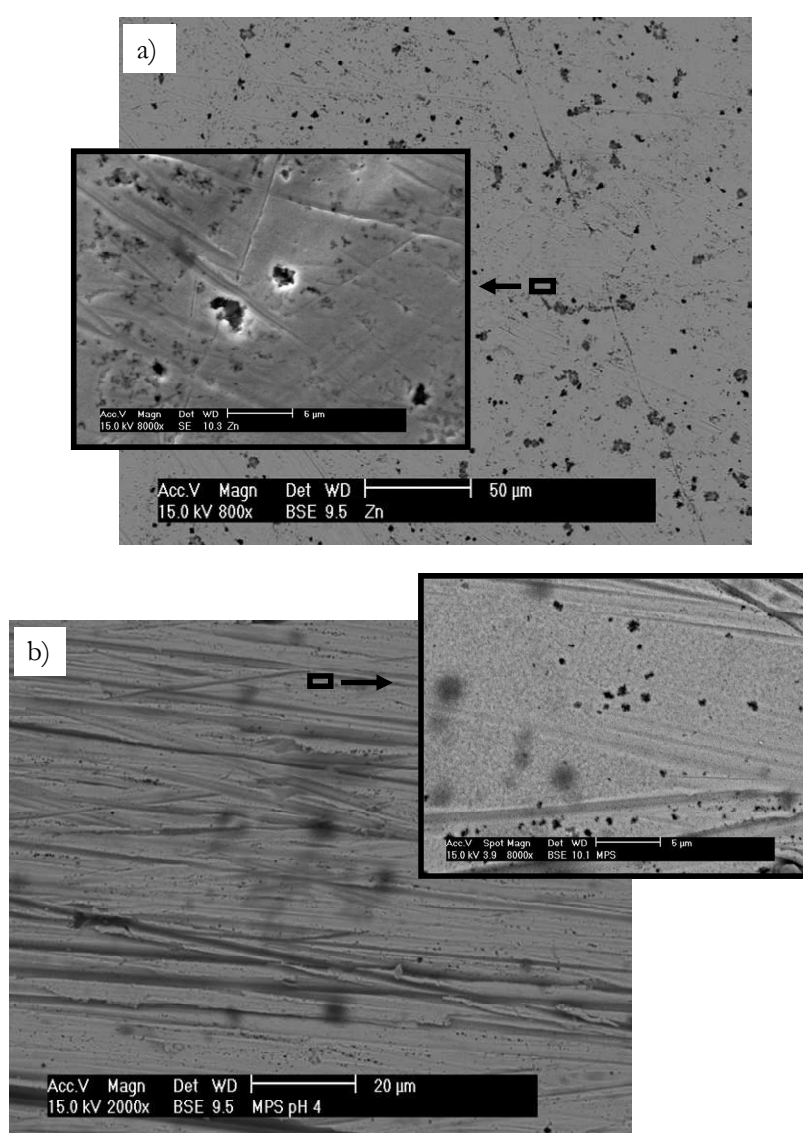


Figura 4.35. Micrografía electrónica de barrido de una superficie de (a) acero electrozincado almacenada junto con gel de sílice y (b) acero electrozincado con un recubrimiento silano a partir de una disolución al 1% de MPS en agua a pH 4 y 150 min de hidrólisis, donde se observa la formación de defectos en el recubrimiento

En la Figura 4.35 se muestran dos micrografías correspondientes a una superficie de acero electrozincados sin recubrimiento silano (Figura 4.35 a)) y con recubrimiento silano a partir de la disolución acuosa de MPS a pH 4 (Figura 4.35 b)). Todas las piezas de acero electrozincado se almacenaron en cajas de PVC y estuvieron inmersas en aceite antes de ser utilizadas con el fin de minimizar su oxidación. Tal y como se explicó en el Capítulo III (apartado 3.1.1), antes de proceder a la silanización de estas superficies, se llevó a cabo el tratamiento previo detallado en ese apartado. Como se observa para la superficie sin silano (micrografía a), esta presenta una gran cantidad de defectos en el recubrimientos en profundidad, que se asemejan a picaduras. El análisis por EDS sobre estas zonas informa que el contenido en oxígeno sobre las mismas es del orden de un 10-15% en peso. La capacidad del silano para depositarse preferencialmente sobre los defectos existentes en la superficie es tal que, como se puede ver en la Figura 4.35 b), se ha acumulado sobre estos defectos en profundidad, hecho que ha sido constatado mediante EDS, obteniendo valores de porcentaje en peso para el silicio de un 9%. Aunque en los espectros se detectan pequeñas cantidades de oxígeno (6%), ésta se ha atribuido a la película de silano. La presencia de óxidos de zinc queda descartada porque en el caso de que hubiera, el porcentaje sería mucho mayor, como se verá en el Apartado 4.4 en el análisis mediante MEB de estas superficies tras su exposición en ambientes con alta temperatura y humedad. Por lo tanto, parece que el silano se ha depositado sobre estos defectos en profundidad inhibiendo su progresión con el tiempo.

Por otro lado, y como ya se ha explicado a partir de las micrografías a 200 aumentos (Figura 4.31 y 4.32), los recubrimientos formados a partir de disoluciones acuosas de MPS dan lugar a la formación de una delgada película de silano a lo largo de toda la superficie con grandes acumulaciones, que a escala macro y microscópica se distribuyen aleatoriamente. A aumentos mayores (Figura 4.35 b), se observan acumulaciones de un tamaño mucho menor y que también se distribuyen a lo largo de la superficie al azar. La resolución no permite asegurar si esto mismo se observa a menor escala, lo que implicaría que la superficie está formada por la acumulación de pequeñas islas, que en función de la mayor o menor cantidad de silano presente en cada una de ellas, darán lugar a la formación de islas de mayor tamaño. Estos resultados están de acuerdo con los observados por El Achari⁵⁴ y Turrión⁵⁵ sobre fibras de vidrio silanizadas desde disoluciones acuosas de un silano organofuncional y con lo observado por Puomi⁷⁴ mediante MEB, a partir de películas de silano preparadas desde disoluciones acuosas de un silano amino, confirmando la formación de lo que ellos llamaron ‘pequeños parches alargados’.

La mayor o menor cantidad de silano sobre la superficie, y en consecuencia, el mayor o menor tamaño de esas acumulaciones, puede ser función del grado de hidrólisis y condensación entre las distintas moléculas de silano depositadas sobre la superficie. Esto es así, bien porque exista una gran cantidad de moléculas unidas entre sí por medio de enlaces covalentes (SiOSi), que se forman por condensación de grupos SiOH en la disolución, o bien por el establecimiento de fuerzas intermoleculares entre las distintas moléculas de MPS, al depositarse sobre la superficie a recubrir, y que al condensar durante el proceso de curado en la estufa se unen entre sí dando lugar a esas formaciones. La primera de las explicaciones solo sería válida para explicar la formación de islas a partir de disoluciones con un alto grado de entrecruzamiento, pero tal y como se ha visto para el análisis de las disoluciones, a 150 min el grado de entrecruzamiento entre las moléculas de silano en la disolución a pH 4 es pequeño, por lo que solo explicaría la formación de alguna pequeña isla. Existe una tercera causa muy relacionada con la segunda que puede justificar la formación de estas islas, y es la ya comentada disolución ácida del zinc. Al silanizar estas superficies con la disolución de MPS a pH 4, en aquellas zonas energéticamente más inestables, el proceso de disolución ácida del zinc va a ser más importante y en consecuencia, en esas zonas tiene lugar el ya explicado aumento del pH, que favorece los fenómenos de condensación entre moléculas de silano próximas entre sí, proceso que tiene lugar durante los 10 min de inmersión del acero electrozincado en la disolución de MPS.

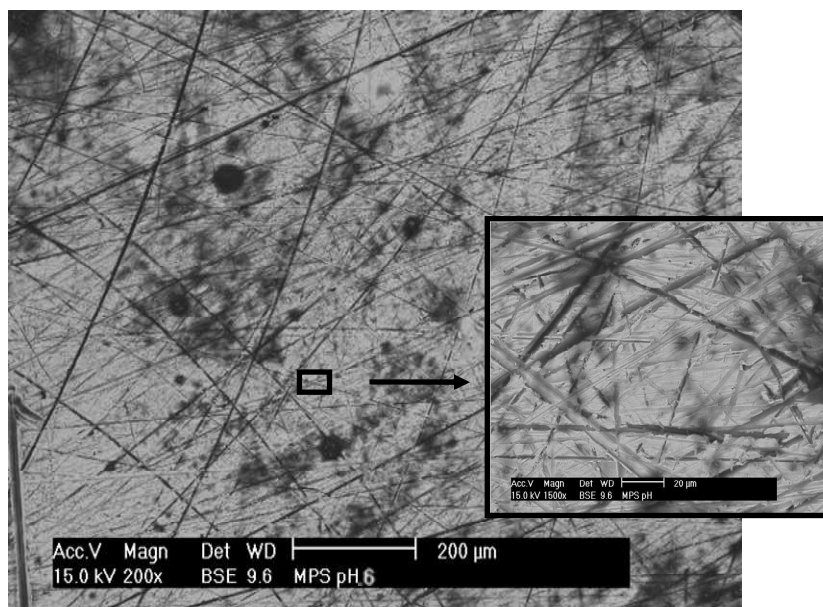


Figura 4.36. Micrografía electrónica de barrido de una superficie de acero electrozincado recubierta con una disolución al 1% de MPS en agua a pH 6 y 30 h de hidrólisis

En la Figura 4.36, correspondiente a una superficie de acero electrozincado recubierta con una disolución acuosa de MPS al 1% y pH 6 hidrolizada durante 30 h, se observa, a los mismos aumentos, como la cantidad de manchas oscuras presentes sobre la superficie es mucho mayor que cuando se compara con el recubrimiento formado a pH 4. Tal y como se observó en la micrografía correspondiente a la superficie de acero sin silano inmersa en agua a pH 6 durante 10 min (Figura 4.29 b)), a este valor de pH no se producía la disolución ácida del zinc, luego una de las otras dos primeras explicaciones dadas es la que justifica la formación de la gran cantidad de acumulaciones de silano sobre la superficie.

El análisis por EDS revela, una vez más, que las zonas de contraste oscuro se corresponden con la acumulación de silano sobre la superficie. En las zonas de contraste claro la cantidad de silano es de 4%, cantidad superior a la observada a pH 4. Luego, la mayor cantidad de silano depositado sobre la superficie a partir de la disolución acuosa de MPS a pH 6 es muy posible que se deba al alto grado de condensación entre las moléculas de silano presentes en la disolución, de tal manera que la formación de puentes de hidrógeno entre los pocos grupos silanol presentes en la disolución y los ZnOH de la misma arrastre una gran cantidad de silano sobre la superficie. Aunque parte de ese silano puede que no esté unido a la superficie químicamente, sino que se simplemente se encuentre depositado sobre la misma.

4.2.3. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL

Diversos trabajos han demostrado que la presencia de películas de silano sobre una superficie modifica la energía superficial de la misma^{52,69}. Los resultados obtenidos sobre superficies de acero electrozincado con y sin pasivado con Cr (III) y Cr (VI) muestran el ángulo de contacto formado por agua desionizada y diiodometano sobre estas superficies.

Estos valores aparecen reflejados en la Figura 4.37, donde debido a la dispersión de los datos, es difícil asegurar si existen diferencias para el ángulo de contacto formado por el agua sobre estas tres superficies. La tendencia observada indica que la superficie con Cr (VI) tiene un carácter ligeramente más hidrofóbico que las otras dos, aunque como ya se ha comentado los resultados no son concluyentes desde un punto de vista estadístico, lo que puede ser atribuido a la falta de homogeneidad de estas superficies.

De igual forma, se muestran los valores de ángulo de contacto formados por un líquido altamente dispersivo, como es el diiodometano. Al igual que ocurría con los valores obtenidos

con el agua, las mayores diferencias se observan para la superficie con el pasivado con Cr (VI), para las que el ángulo formado sí tiene un valor significativamente inferior al obtenido sobre las otras dos superficies.

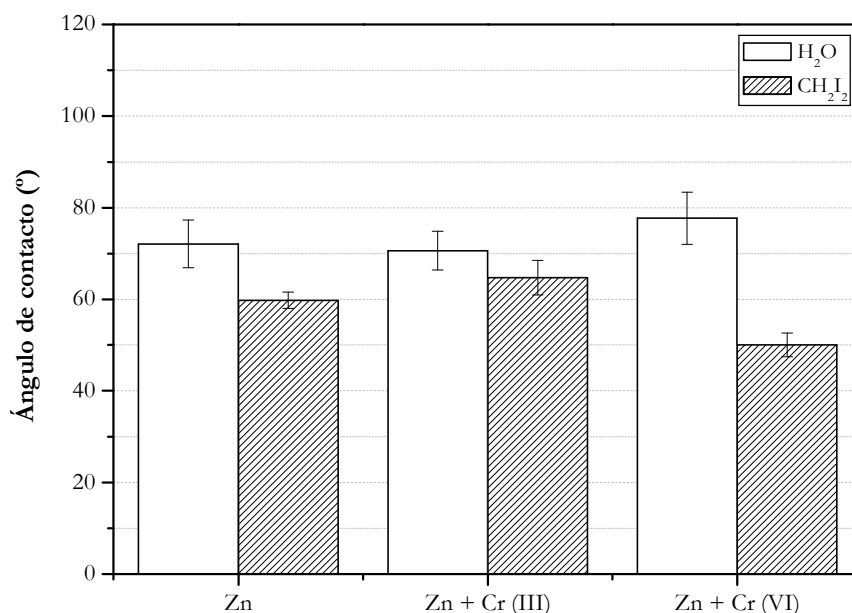


Figura 4.37. Valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre las distintas superficies de acero electrozincado y acero electrozincado con un pasivado con Cr (III y VI)

Los valores de energía superficial (σ_{TOTAL}), así como las componentes polar (σ_{POLAR}) y dispersiva ($\sigma_{\text{DISPERSIVA}}$) calculadas según el método OWRK para las superficies de acero electrozincado con y sin pasivado se muestran en la Figura 4.38.

Los valores de energía superficial mostrados en esta gráfica están muy alejados de los que se espera obtener de superficies metálicas ($> 60 \text{ mN/m}$)⁵⁶, encontrándose más próximos a los valores característicos de superficies poliméricas ($< 30 \text{ mN/m}$)⁵⁷. Bajos valores de energía superficial ($20\text{-}40 \text{ mN/m}$) han sido observados por Muster⁵⁸ en superficies de zinc; el cual atribuye estos resultados a la presencia de óxidos e hidróxidos sobre la superficie, como consecuencia de la oxidación del zinc al estar en contacto con el ambiente. La energía superficial de las superficies pasivadas está dentro del rango propuesto por este autor, bastante alejado de los valores esperados en superficies metálicas.

El comportamiento observado es distinto dependiendo de que el pasivado sea con Cr (III) o con Cr (VI), teniendo este último un valor de energía superficial mayor, por lo que su presencia sobre la superficie de acero electrozincado proporciona superficies más adecuadas para la formación de uniones adhesivas, puesto que al aumentar la energía superficial aumenta la mojabilidad de la superficie.

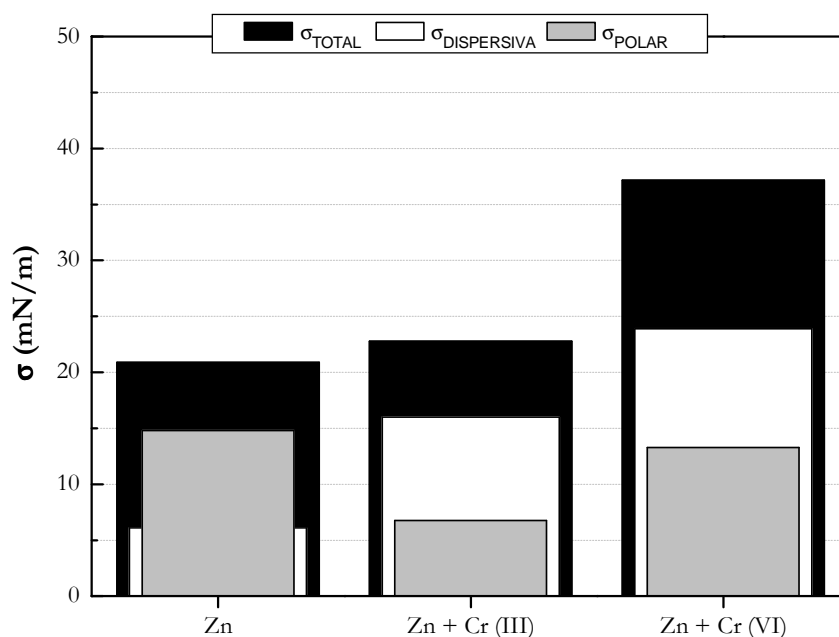


Figura 4.38. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado y acero electrozincado con un pasivado con Cr (III) y Cr (VI)

El mayor valor en la componente polar de la superficie electrozincada (Figura 4.38) se puede deber a que sobre estas superficies existe un importante número de grupos hidroxilo (ZnOH), como consecuencia del desengrasado alcalino y de los fenómenos de oxidación a los que hace referencia Muster⁵⁸ y que sufren las superficies electrozincadas en contacto con el ambiente. La presencia de estos grupos hidroxilo ha sido confirmada previamente mediante el análisis superficial por infrarrojo (Figura 4.24), lo que hace que la contribución de la componente polar sea mayor que la dispersiva, proporcionando superficies más hidrofílicas que las obtenidas tras el pasivado. A este mismo carácter hidrofílico hizo referencia Hou⁵⁹ en sus investigaciones sobre superficies de zinc oxidadas.

Es evidente, que en las superficies pasivadas se produce un aumento de la componente dispersiva con respecto a la superficie sin cromo, por lo que el aumento de la energía superficial observado es debido a un importante aumento de la componente dispersiva y a una pequeña disminución de la componente polar, debido posiblemente a las diferencias entre los distintos óxidos formados sobre cada una de la superficie.

La mojabilidad depende tanto de la energía superficial de la superficie estudiada como de la tensión superficial del líquido a depositar, y ambas deben ser adecuadas para que se produzca un alto número de puntos de contacto entre las superficies de ambos en la interfase. Cada tipo de superficie tiene un valor de energía superficial específico, y su magnitud indica si es más o menos reactiva, es decir, si es capaz de interactuar o reaccionar fácilmente con su

entorno^{60,61}. Por otro lado, se sabe que a mayor tensión superficial, mayor es la fuerza de contracción del líquido y en consecuencia, menor mojabilidad de la superficie, al formar un mayor ángulo de contacto⁶², por lo que a partir de los valores de energía superficial obtenidos se puede decir que los adhesivos empleados, cada uno con un valor de tensión superficial característico, mojan mejor la superficie con el pasivado con Cr (VI) que las otras dos. Para el caso de la superficie con un pasivado con Cr (III), el valor de energía superficial (Figura 4.38) es más parecido al observado en la superficie sin cromo, por lo que el adhesivo empleado debe mojar peor estas dos superficies, tal y como aparece reflejado en la Figura 4.39. Aunque en todos los casos ambos adhesivos mojan adecuadamente las superficies puestos que los valores de ángulo obtenidos son inferiores a 90°.

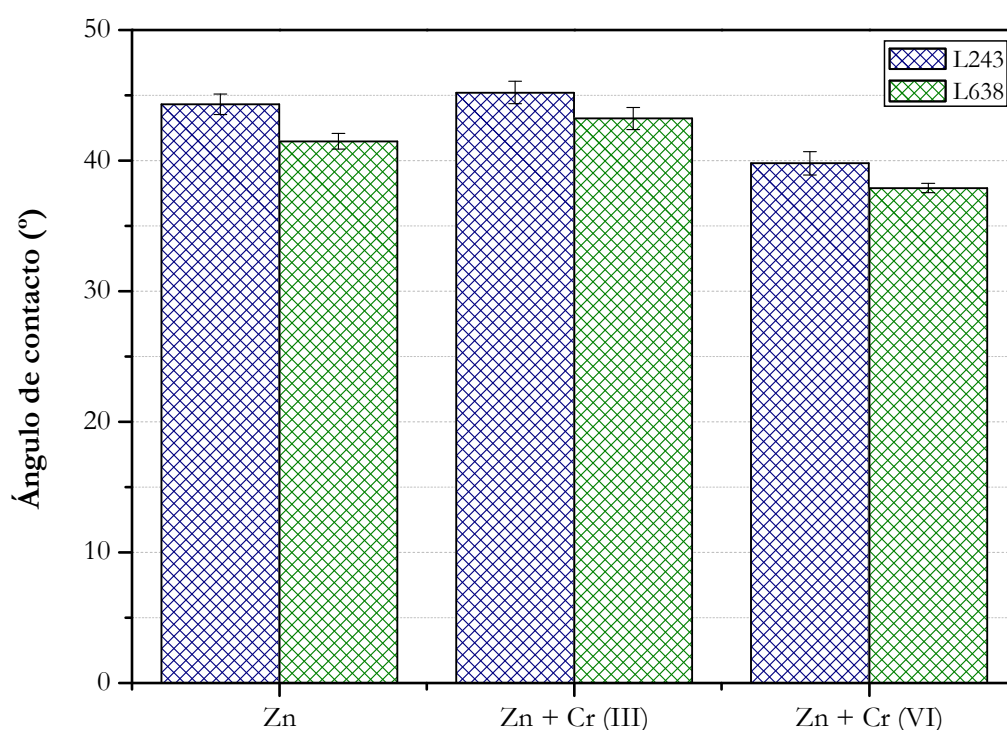


Figura 4.39. Valores de ángulo de contacto obtenidos con los adhesivos anaeróbicos Loctite 638 (L638) y Loctite 243 (L243) sobre las distintas superficies de acero electrozincado y acero electrozincado con un pasivado con Cr (III) y Cr (VI)

Como se puede ver en la Figura 4.40, donde aparecen representados los valores de ángulo de contacto con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado sin MPS (0% MPS) y con MPS (0.2, 1 y 2% MPS), el tratamiento con silano hace aumentar de manera significativa el ángulo de contacto del agua. Este aumento es casi de 10° con respecto a la superficie sin MPS. Por tanto, el tratamiento con silano hace que la superficie de acero electrozincado tenga un mayor carácter hidrofóbico. El mayor carácter hidrofóbico aumenta ligeramente con el porcentaje en silano de la disolución a partir de la

cual se prepara el recubrimiento, aunque desde un punto de vista estadístico solo existen diferencias entre los recubrimientos con 0.2 y 2% vol. de silano. En el caso del diiodometano, las diferencias observadas son mínimas, y dada la falta de uniformidad observada en la película de silano mediante MEB (apartado 4.2.2) no es posible extraer conclusiones fiables a partir de variaciones tan pequeñas.

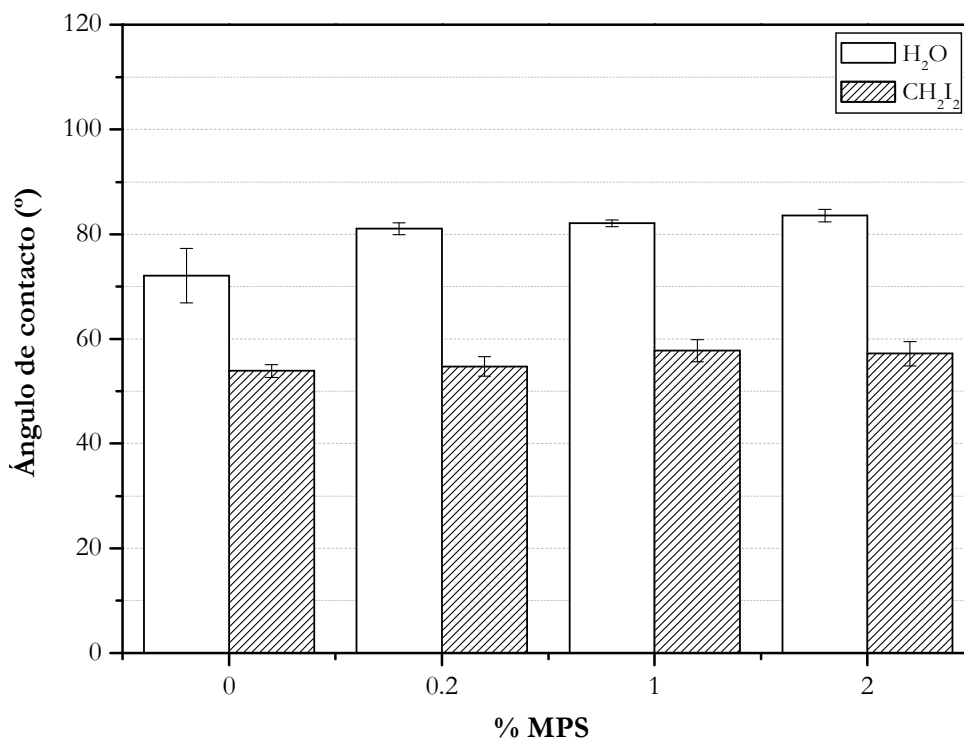


Figura 4.40. Valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado sin recubrimiento silano (0% MPS) y con recubrimiento silano para disoluciones acuosa a pH 4 y 150 min de hidrólisis con distintos % de MPS (0.2, 1 y 2% MPS)

En la Figura 4.41 se muestran los resultados correspondientes al cálculo de la energía superficial y sus componentes, polar y dispersiva, a partir del método de OWRK, para superficies de acero electrozincado sin MPS (0% MPS) y con MPS (0.2, 1 y 2% MPS). Los valores de energía superficial mostrados en esta gráfica están próximos a los valores observados sobre distintos tipos de superficies silanizadas. Hansen⁶³ obtuvo valores de energía superficial sobre superficies de vidrio recubiertas con distintos silanos, que variaban entre 24-36 mN/m. Plueddemann⁴³ estudió los valores de energía superficial obtenidos sobre superficies de vidrio silanizadas con distintos silanos, mostrando valores entre 27-55 mN/m. En el caso de superficies de acero galvanizado, Puomi⁶⁴ obtuvo valores de energía superficial entre 32-72 mN/m y Yuan⁶⁹ entre 55-65 mN/m. Por lo tanto, el amplio rango de energías superficiales ofrecidas para las distintas películas de silano depende del silano empleado, de las

características de la disolución, del grado de entrecruzamiento de la película, de la orientación de los distintos grupos sobre la superficie, etc.

En el caso concreto que se está estudiando, se observa cómo los valores de energía superficial obtenidos para estas películas de MPS varían entre 30-40 mN/m. Se comprueba como al aumentar el porcentaje en silano de la disolución a partir de la cual se obtiene esta película, aumenta el valor de la energía superficial de manera muy significativa con respecto a la superficie sin silano. Al igual que ocurría en el caso de los pasivados con cromo, el empleo de recubrimientos silano no solo aumenta el carácter hidrofóbico de la superficie sino que además se observa un aumento de la energía superficial, lo que a priori, debe favorecer la mojabilidad de la superficie por parte del adhesivo, aunque estará condicionado por las características polares y dispersivas de la superficie.

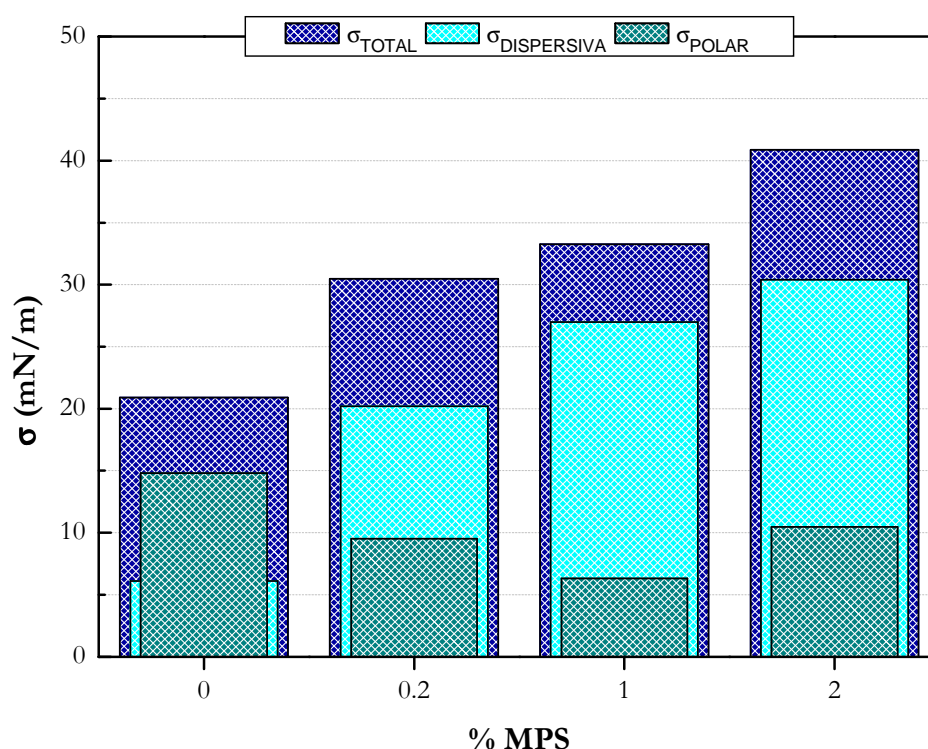


Figura 4.41. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado sin recubrimiento silano (0% MPS) y con recubrimiento silano para disoluciones con distintos % de MPS (0.2, 1 y 2% MPS)

El aumento de la energía superficial observado se debe fundamentalmente a un importante aumento de la componente dispersiva y a una pequeña disminución de la componente polar. La disminución de la componente polar se puede relacionar con la desaparición de la mayoría de los grupos ZnOH que sí están presentes en la superficie sin MPS y que pasan a formar uniones SiOZn en presencia del silano, como consecuencia de las

reacciones de condensación entre grupos SiOH de la disolución y los grupos ZnOH de la superficie metálica. Tal y como se explicó en el apartado 4.1, para el análisis de las disoluciones de silano, tras las reacciones de condensación, no solo se forman grupos SiOZn, sino también grupos SiOSi, por lo que la presencia de grupos SiOZn y SiOSi, con carácter no polar⁶⁴ permiten explicar las variaciones observadas en la energía superficial y sus componentes.

El aumento de la energía superficial al aumentar la concentración de silano se debe, muy posiblemente, al aumento del espesor de la película de silano y, en consecuencia, a la mayor presencia de grupos de condensación sobre la misma. El aumento del espesor de la película de silano con el aumento de la concentración de la disolución empleada en prepararlo fue evaluado por Ooi⁶⁹ para concentraciones en silano entre el 0-3% en volumen, obteniendo espesores de película entre 0-200 Å.

En la Figura 4.42 se muestran los valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado recubiertas con una disolución acuosa (a pH 4) de MPS al 1% para distintos tiempos de hidrólisis.

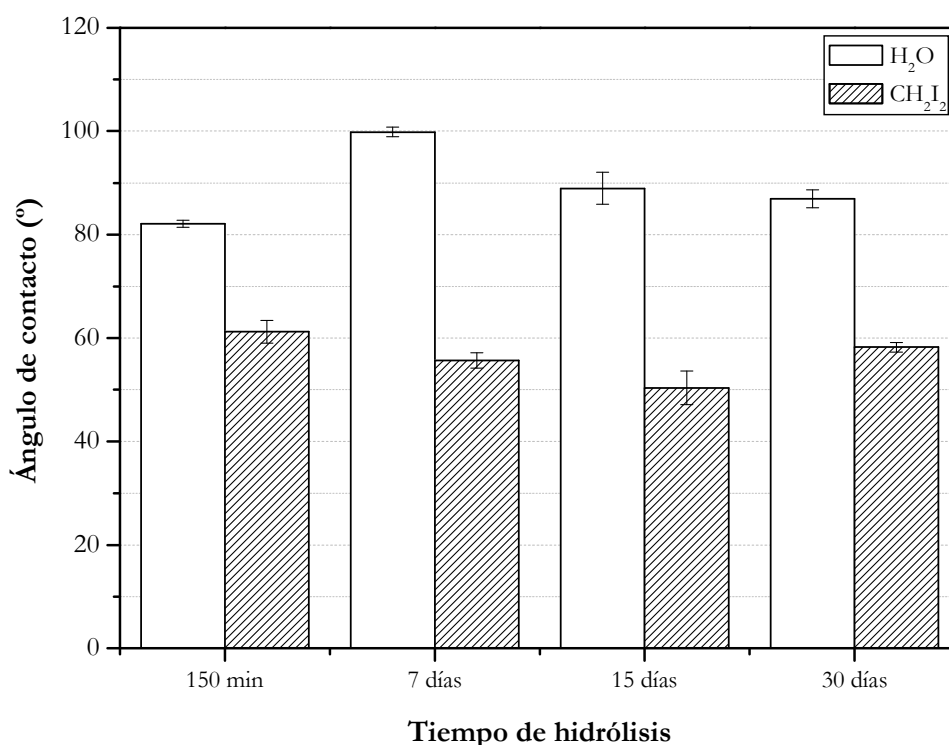


Figura 4.42. Valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de disoluciones acuosas (a pH 4) con 1% de MPS para distintos tiempos de hidrólisis (150 min, y 7, 15 y 30 días)

Se observa que al aumentar el tiempo de hidrólisis, aumenta el ángulo de contacto del agua y por lo tanto, el carácter hidrofóbico de la superficie, llegando a situarse próximo a 90°,

lo que por definición supone la nula mojabilidad de este líquido sobre la superficie. Comparando estos resultados con los obtenidos sobre superficies sin MPS, se comprueba que el aumento del ángulo de contacto con agua ha sido de unos 20° . Por tanto, al aumentar el tiempo de hidrólisis, aumenta el carácter hidrofóbico de la superficie, lo cual, puede ser explicado por la presencia de un mayor número de grupos SiOSi al aumentar el tiempo. Las diferencias observadas para el ángulo de contacto formado por el diiodometano no son tan importantes, puesto que son muy similares a las obtenidas para la superficie sin silano, aunque al aumentar el tiempo de hidrólisis se observa una tendencia a la disminución del ángulo de contacto formado por este líquido, por lo que en principio el carácter dispersivo de esas superficies es ligeramente mayor.

En la Figura 4.43 se muestran los resultados correspondientes al cálculo de la energía superficial y sus componentes, polar y dispersiva, para superficies de acero electrozincado con un recubrimiento de MPS (al 1%) en disolución acuosa a pH 4 y distintos tiempos de hidrólisis (150 min, y 7, 15 y 30 días).

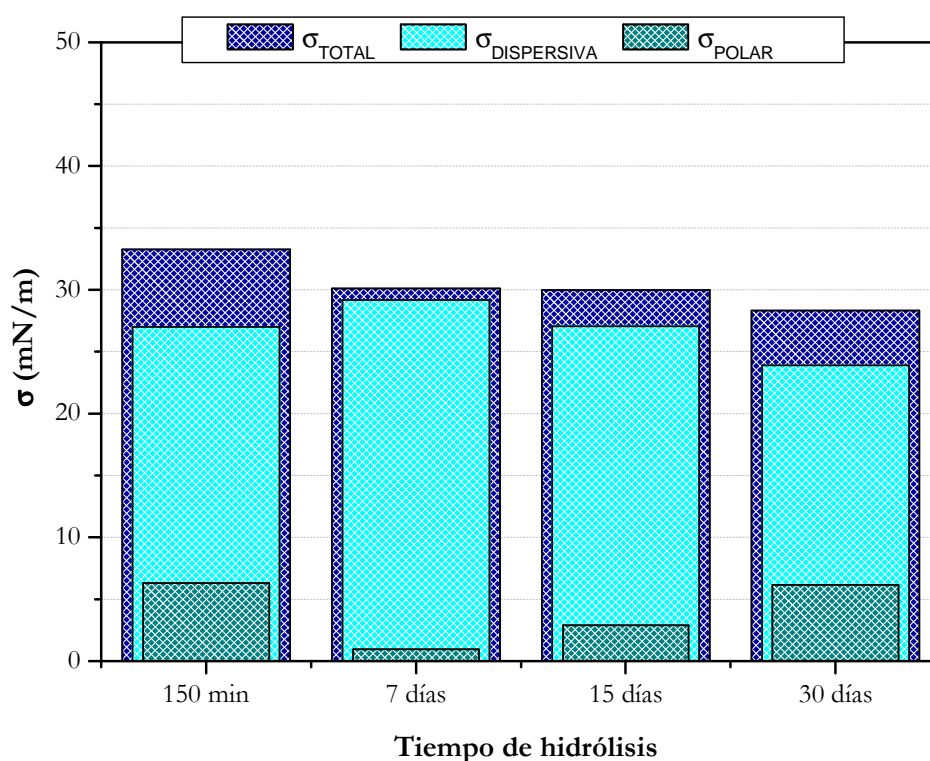


Figura 4.43. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de disoluciones acuosas (a pH 4) de MPS al 1% para distintos tiempos de hidrólisis (150 min, y 7, 15 y 30 días)

Aunque las diferencias encontradas no son muy grandes, se observa una pequeña disminución de la energía superficial al aumentar el tiempo de hidrólisis. Lo que es mucho

más claro, es que los valores de energía superficial obtenidos son superiores a los obtenidos para la superficie sin MPS. Además, el alto carácter dispersivo de estas superficies se mantiene como consecuencia de la presencia de grupos siloxano. El bajo valor en la componente polar apoya la idea observada a partir de los valores de ángulo de contacto con agua, y es el mayor carácter hidrofóbico que estos recubrimientos confieren a la superficie.

Por lo tanto, a partir de los valores de energía superficial obtenidos para las superficies silanizadas, se asume que los adhesivos empleados para el desarrollo de uniones adhesivas mojarán mejor los adherentes de acero electrozincado silanizados que los que no lo están, e incluso, mejor que aquellos adherentes con un pasivado con Cr (VI). Esto puede ser comprobado con los valores de ángulo de contacto obtenidos con los adhesivos anaeróbicos Loctite 368 y Loctite 243, y que son mostrados en la Figura 4.44, donde se observa como el ángulo formado por estos dos adhesivos sobre una superficie silanizada con MPS es muy inferior al obtenido sobre el resto de superficies, lo que se traduce en una mayor capacidad de mojado de la misma.

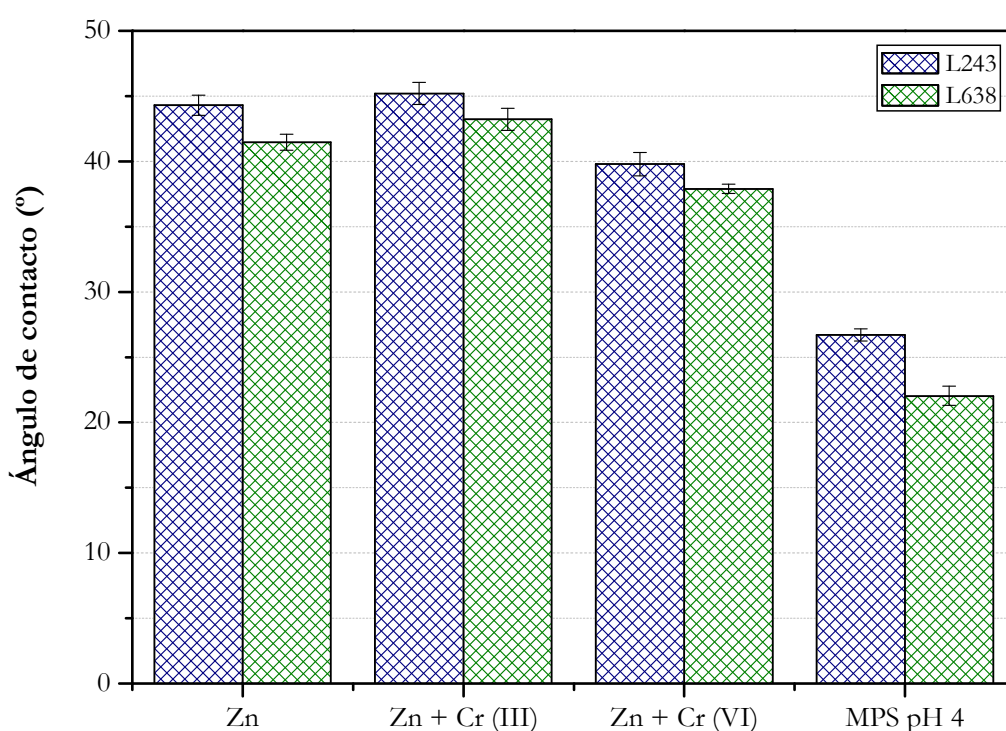


Figura 4.44. Valores de ángulo de contacto obtenidos con los adhesivos anaeróbicos Loctite 638 (L638) y Loctite 243 (L243) sobre las distintas superficies de acero electrozincado, acero electrozincado con un pasivado con Cr (III) y Cr (VI) y acero electrozincado silanizado con la disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4 hidrolizada durante 150 min

4.2.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

Con el objetivo de examinar el comportamiento frente a la corrosión electroquímica exhibido por el acero electrozincado con recubrimientos de MPS, para distintos porcentajes de silano y tiempos de hidrólisis, se han obtenido las curvas de polarización correspondientes. Estos resultados se han comparado con los obtenidos para el material de partida (acero electrozincado) y con el material de referencia (acero electrozincado con un pasivado con Cr (III) y Cr (VI)). Para la realización de este estudio se han llevado a cabo ensayos en un medio neutro con una elevada concentración de cloruros (NaCl 0.6 M).

En la Figura 4.45 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de polarización obtenidas para un acero electrozincado y un acero electrozincado con un pasivado con Cr (III) y Cr (VI).

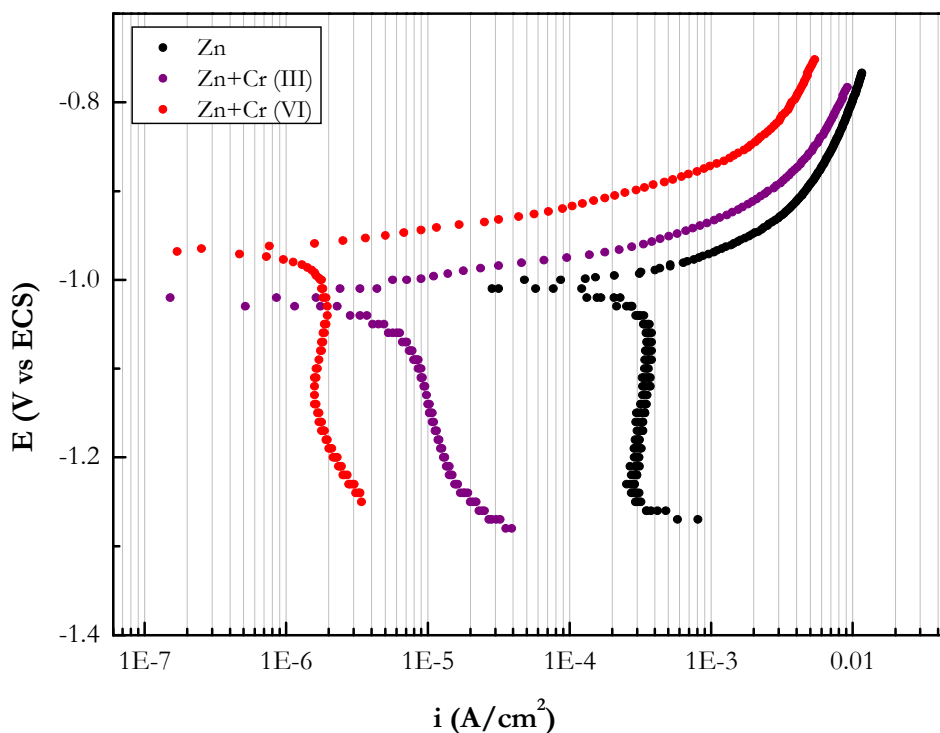


Figura 4.45. Curva de polarización de una superficie electrozincada y electrozincada con un pasivado con Cr (VI) en disolución NaCl 0.6 M saturada con O_2

Tal y como se puede observar en la Figura 4.45, la densidad de corriente de los procesos anódico y catódico disminuye significativamente cuando la superficie presenta un pasivado con cromo. La disminución de la intensidad de corrosión del acero electrozincado es de hasta dos órdenes de magnitud cuando el pasivado es con Cr (VI), por lo que, tal y como se observa en la Tabla 4.5, las velocidades de corrosión (i_{corr}) de esta superficie disminuyen considerablemente en presencia de cromo. Pese a estar saturada la disolución de O_2 , la i_{corr}

está controlada catódicamente. La forma de las curvas indica un control por difusión⁶⁵. El cromatado supone una barrera mayor que inhibe la difusión de O₂ hasta el zinc. También hace que los E_{corr} sean algo más anódicos, retardando el desarrollo de la reacción anódica. Por lo tanto, el cromatado está actuando como un inhibidor mixto.

Tabla 4.5. Parámetros de corrosión en NaCl 0.6 M del acero electrozincado y acero electrozincado pasivado con cromo

Superficie	E _{corr} (mV vs ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)
Zn	-1075	351
Zn + Cr (III)	-1018	6
Zn + Cr (VI)	-966	2

Las curvas de polarización obtenidas sobre las superficies de acero electrozincado tratadas con un recubrimiento con MPS para distintos porcentajes de silano (0.2, 1 y 2%) se muestran en la Figura 4.46, para 150 min de hidrólisis de la disolución, tiempo al cual se determinó por resonancia que tenía lugar la hidrólisis completa del silano (Figura 4.10).

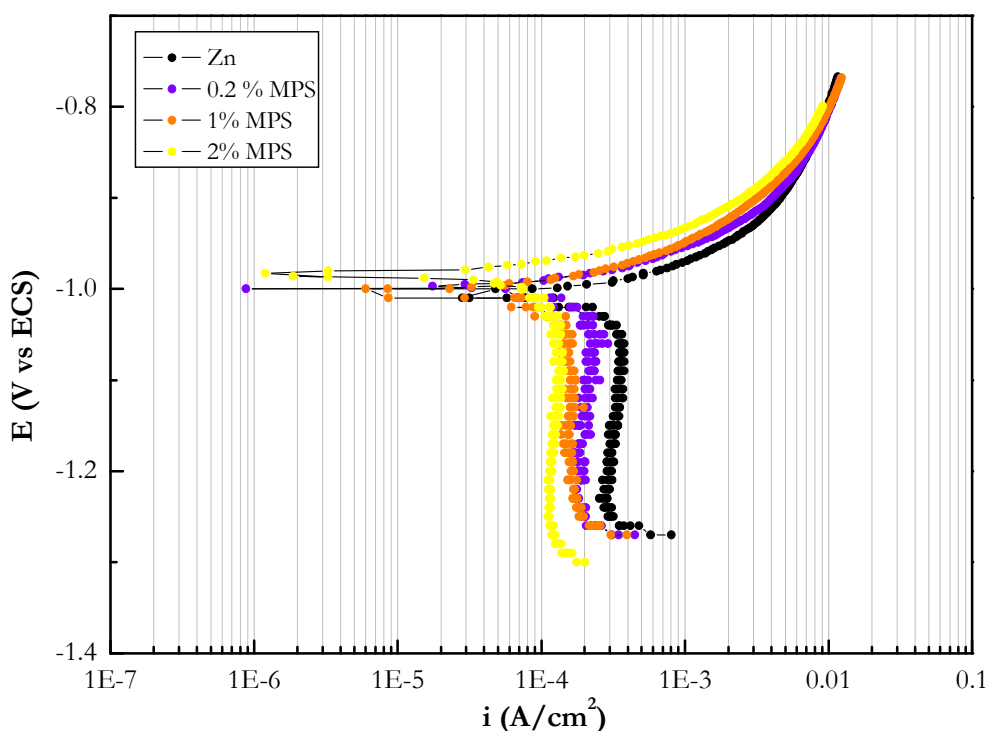


Figura 4.46. Curvas de polarización de superficies de acero electrozincado recubierto con disoluciones acuosas (a pH 4) con distinto porcentaje de MPS y 150 min de hidrólisis, en disolución NaCl 0.6 M saturada con O₂

Tabla 4.6. Parámetros de corrosión en NaCl 0.6 M del acero electrozincado silanizado con una disolución acuosa de MPS a pH 4 para distintos porcentajes de silano

% MPS	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0.2 % MPS	-1074	218
1 % MPS	-1070	159
2% MPS	-1069	131

Se observa como al aumentar el porcentaje en MPS, la densidad de corriente anódica se reduce ligeramente. Esta reducción es mayor a medida que aumenta el porcentaje en silano, aunque las diferencias no son lo suficientemente importantes como para poder descartar que no se deban a la dispersión experimental. Sin embargo, en el caso de la rama catódica, la reducción de la densidad de corriente es ligeramente superior a la observada para la rama anódica, aunque la tendencia sigue siendo la misma, al aumentar la concentración de silano la reducción de la densidad de corriente es mayor. La película de silano inhibe el proceso catódico, puesto que parece actuar como barrera para que el O_2 llegue al metal. Por lo tanto, a medida que aumenta el porcentaje en silano de la disolución empleada, disminuye la i_{corr} como consecuencia, posiblemente, del aumento de la cantidad de silano sobre la superficie (Tabla 4.6). Los resultados obtenidos para las superficies silanizadas son siempre algo mejores que los observados para la superficie electrozincada sin silano (Tabla 4.5).

Con el fin de estudiar como afecta la cantidad de silano presente sobre la superficie al comportamiento a corrosión de la misma, se ha decidido trabajar con la disolución al 1% en MPS para distintos tiempos de hidrólisis. Las curvas de polarización obtenidas se muestran en la Figura 4.47. Se observa como al aumentar el tiempo de hidrólisis, tiene lugar una importante disminución de la i_{corr} producida principalmente por una reducción de la densidad de corriente catódica. La densidad de corriente anódica se mantiene prácticamente igual. Esto mismo se ha observado para los recubrimientos formados a partir de los distintos porcentajes de MPS (Figura 4.46). También se observa un aumento del E_{corr} hacia valores ligeramente más nobles, lo que parece confirmar que la presencia del recubrimiento silano actúa como un inhibidor mixto (bloqueando la superficie) y su efecto es mayor al aumentar su cantidad y el entrecruzamiento (Tabla 4.7).

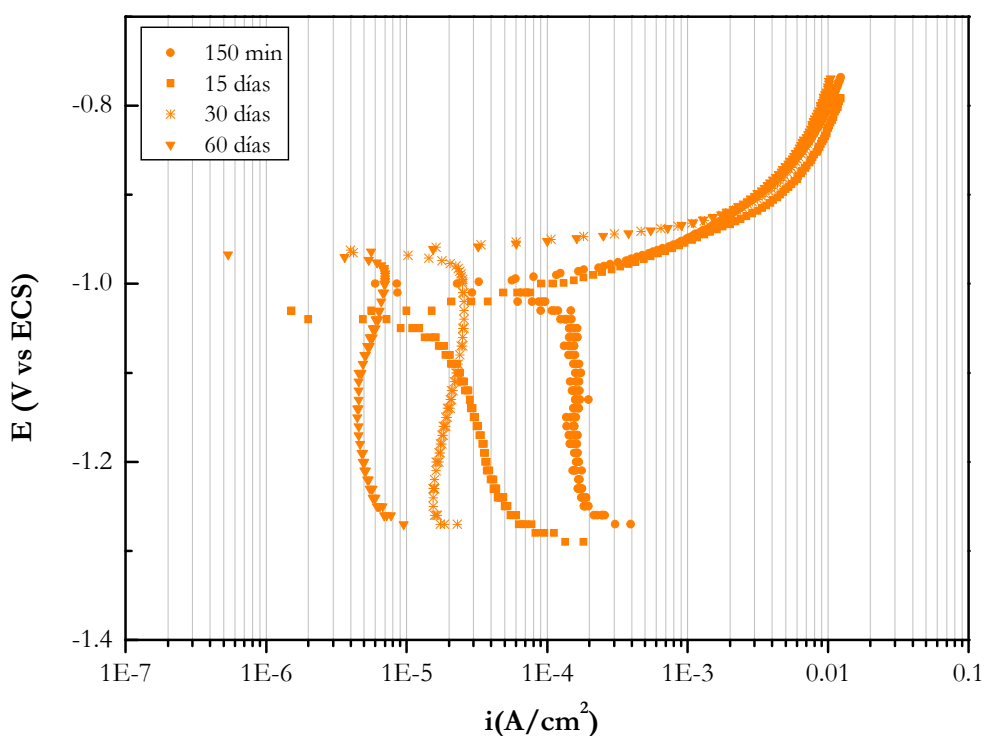


Figura 4.47. Curvas de polarización de superficies de acero electrozincado recubiertas con la disolución acuosa (a pH 4) al 1% en MPS para distintos tiempos de hidrólisis (150 min, 15, 30 y 60 días) en disolución NaCl 0.6 M saturado con O₂

Tabla 4.7. Parámetros de corrosión en NaCl 0.6 M del acero electrozincado silanizado con una disolución acuosa a pH 4 de MPS al 1% para distintos tiempos de hidrólisis (150 min, y 15, 30 y 60 días)

Tiempo hid	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
150 min	-1070	159
15 días	-1031	16
30 días	-959	25
60 días	-967	7

Según el mecanismo propuesto por Ooi⁶⁶, la unión entre un mono-silano (silano con un solo silicio, R-Si(OR')₃), asumiendo que este está completamente hidrolizado, y una superficie metálica (aluminio, zinc, hierro...) tiene lugar según se muestra en la Figura 4.48.

Las uniones SiOZn y SiOSi dificultan el acceso de oxígeno a la superficie metálica. Cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento de esta película, mayor es la resistencia a corrosión que ofrece la misma. Por lo tanto, y tal y como se observa en la Figura 4.47, al aumentar el tiempo de hidrólisis, aumenta la capacidad inhibidora de la corrosión del recubrimiento silano, lo que es debido al mayor entrecruzamiento de la película.

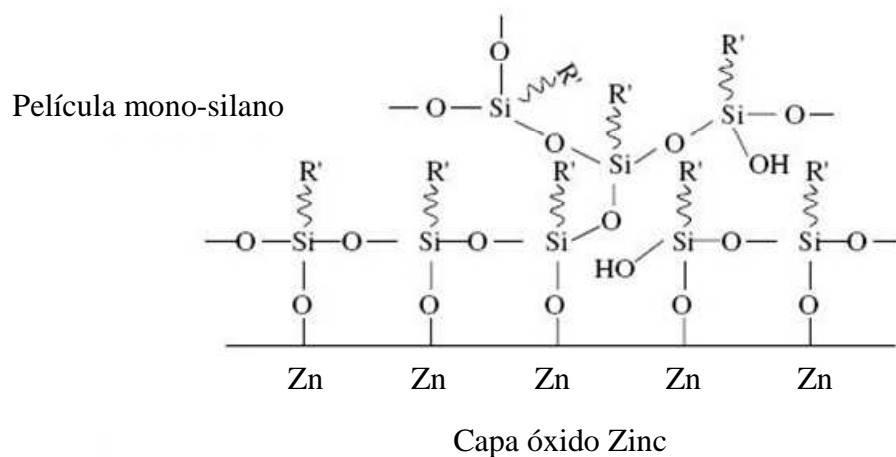


Figura 4.48. Mecanismo de unión de un mono-silano a una superficie de zinc⁶⁷

Comparando la Figura 4.47 con la Figura 4.45, se observa como la intensidad de corrosión de las curvas obtenidas para los recubrimientos hidrolizados durante tiempos más altos son muy similares a las observadas para el acero electrozincado con un pasivado con Cr (III) y se asemejan bastante a las obtenidas para el pasivado con Cr (VI).

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYOS MECÁNICOS

Para caracterizar la resistencia mecánica de las uniones adhesivas se han comparado los resultados obtenidos con adherentes electrozincados con y sin Cr (III) y Cr (VI) mediante ensayos mecánicos de cizalla por tracción. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la Figura 4.49.

En estos ensayos se ve como la resistencia de las uniones adhesivas preparadas con los adherentes electrozincados con cromo es mayor que la obtenida para estas mismas superficies libres de cromo.

El buen comportamiento del MPS como promotor de la adhesión sobre adherentes de titanio ha sido comprobado por Matinlinna^{1,4}. También se ha observado la efectividad del empleo de MPS como promotor de la adhesión en adherentes de aluminio unidos entre sí por medio de un adhesivo acrílico⁶⁸. Para ver si este comportamiento es independiente del adherente empleado, se ha estudiado el efecto como promotor de la adhesión que tiene el

empleo de recubrimientos de MPS sobre la resistencia mecánica de estas uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes de acero electrozincado.

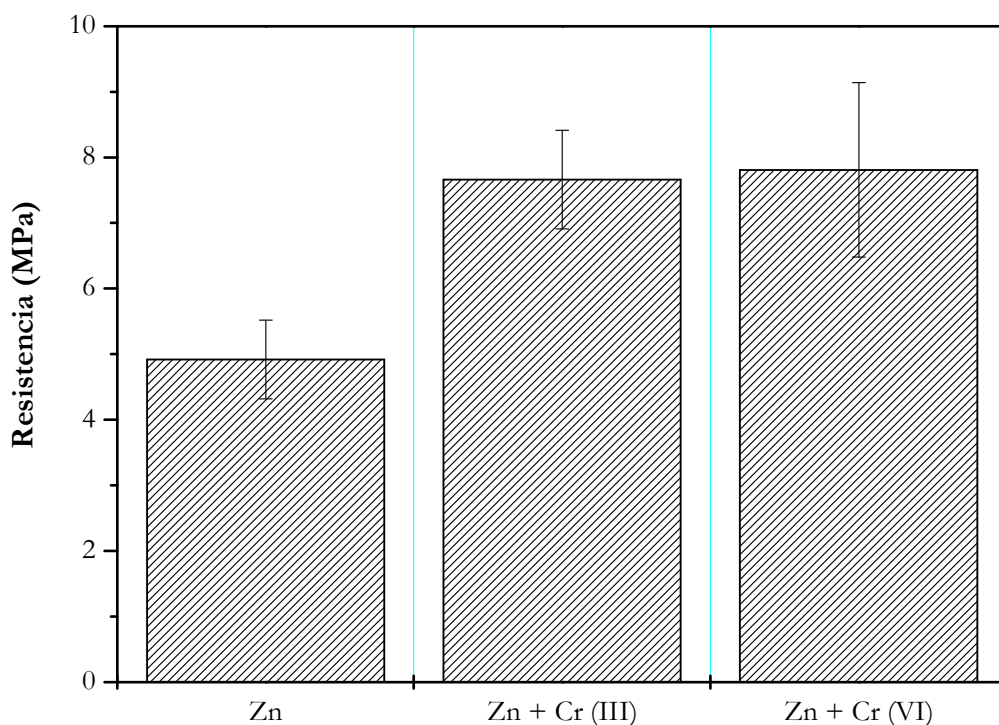


Figura 4.49. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683, sobre adherentes electrozincados con y sin pasivado con Cr (III) y (VI)

Además, se ha evaluado el efecto de la concentración en silano sobre la resistencia a cizalla. Para ello, se han recubierto estos adherentes de acero electrozincado libres de cromo con la disolución de MPS en agua, para distintas concentraciones de MPS, desde 0.1 al 2%. El pH al que se ajustaron las distintas disoluciones de MPS fue 4, puesto que, tal y como se ha visto en el estudio de las disoluciones, dentro de aquellas disoluciones con velocidades de hidrólisis más altas y velocidades de condensación más bajas, son los que proporcionan los tiempos de aplicación más adecuados para la preparación de los recubrimientos. El tiempo elegido para silanizar los adherentes de acero electrozincado ha sido 150 min. Como se ha visto anteriormente en el apartado de ^1H RMN, para este tiempo que todos los grupos metoxi-silano (SiOCH_3) de la disolución a pH 4 y al 1% en MPS se han hidrolizado a silanol (SiOH).

Tal y como se ve en la Figura 4.50, el recubrimiento de MPS, para cualquiera de los porcentajes estudiados, cumple con la función de promotor de la adhesión, puesto que da lugar a uniones con una resistencia a cizalla, superior a la obtenida por recubrimientos sin cromo y con Cr (VI). Las líneas negra y gris que aparecen en las gráficas corresponden a los valores medios de resistencia mecánica, para uniones adhesivas preparadas a partir de

adherentes electrozincados (línea negra) y adherentes electrozincados con un pasivado con Cr (VI) (línea gris).

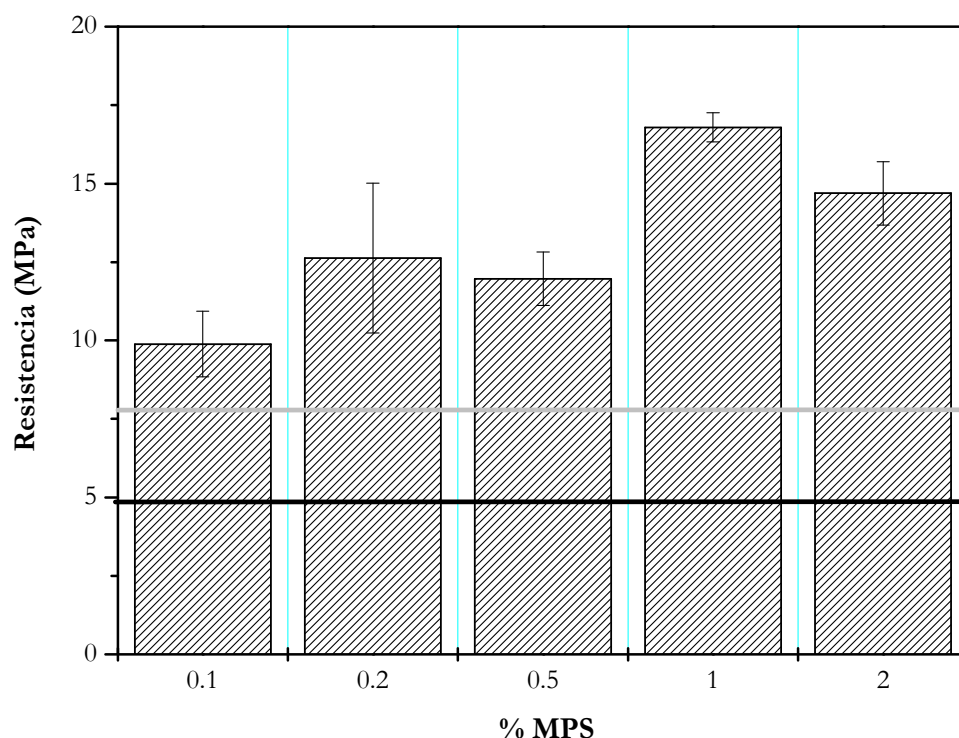


Figura 4.50. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683 sobre adherentes electrozincados recubiertos con la disolución acuosa de MPS a pH 4 y 150 min de hidrólisis para distintos porcentajes en silano

Además, se observa como al aumentar el porcentaje de MPS, aumenta la resistencia, hasta alcanzar un valor máximo para el 1% en MPS, siendo el recubrimiento con este porcentaje el que tiene una resistencia a cizalla por tracción significativamente superior a la del resto de recubrimientos. Los recubrimientos formados a partir de disoluciones con porcentajes de MPS inferiores al 1% dan lugar a valores de resistencia mecánica inferiores, lo que puede deberse a que la interfase silano-superficie metálica no es lo suficientemente resistente, puesto que al tratarse de disoluciones de menor concentración de silano, el número de grupos SiOH que pueden condensar con los grupos hidroxilo del adherente metálico (Zn-OH) es menor. Además, también será menor el número de uniones siloxano, por lo que la película está menos entrecruzada, tal y como se ha visto durante el estudio de la superficie mediante FTIR-RA, lo que puede favorecer el fallo de la unión como consecuencia del fallo de alguna de estas uniones siloxano.

Para porcentajes del 2% de MPS, se observa una disminución en la resistencia, debido, probablemente, al mayor espesor del recubrimiento formado desde esta disolución, puesto que tal y como comprobaron Yuan y Ooi⁶⁹, al aumentar el porcentaje en silano de la

disolución, aumenta el espesor de la película de silano formada. Este efecto del espesor de la película de silano sobre la respuesta adhesiva fue visto por Plueddemann sobre la adhesión de fibras de vidrio recubiertas con una película de silano dentro de una matriz polimérica, donde estudiaron espesores de película de silano para tener una óptima adhesión entre las fibras recubiertas y la resina⁴³. De tal manera que al aumentar el espesor de la película de silano, si el entrecruzamiento entre las moléculas de silano no es lo suficientemente grande, puede producirse fallos o defectos que hagan disminuir la resistencia. Un aumento de la temperatura y del tiempo de curado de esa película puede dar lugar a un aumento de la resistencia con respecto al valor anterior.

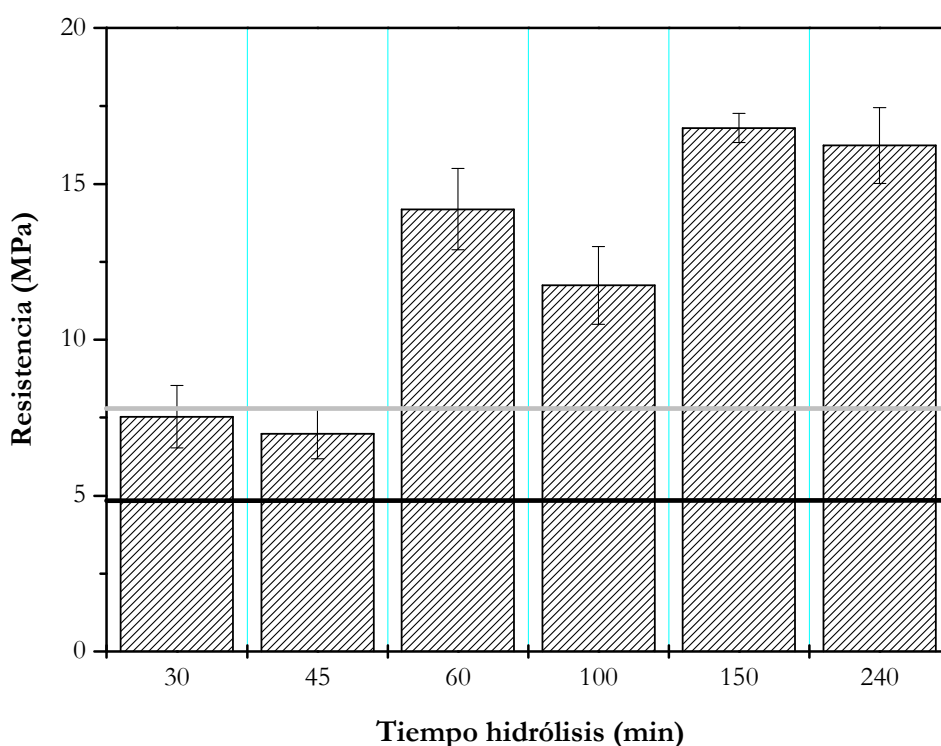


Figura 4.51. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683 sobre adherentes electrozincados con recubrimientos preparados a partir de una disolución al 1 % MPS en vol. en agua desionizada a pH 4 para bajos tiempos de hidrólisis

Una vez determinada la concentración óptima para el pH estudiado (pH 4), se lleva a cabo el estudio de la estabilidad de la disolución de MPS al 1%, en agua desionizada a este mismo pH, en función del tiempo de hidrólisis o de almacenamiento de la disolución. Este estudio se ha realizado con el fin de determinar durante cuánto tiempo una disolución con ese porcentaje puede ser utilizada sin que su capacidad como promotor de la adhesión se vea mermada como consecuencia del alto grado de condensación en la disolución y por lo tanto, un menor número de grupos silanol capaces de unirse con el adherente. En las Figuras 4.51 y 4.52 se pueden observar los resultados de los ensayos de cizalla por tracción de las uniones

adhesivas preparadas a partir de superficies silanizadas con esta disolución, para bajos y altos tiempos de hidrólisis, respectivamente.

Por los resultados obtenidos a bajos tiempos de hidrólisis (Figura 4.51) se comprueba, como, desde un primer momento, el recubrimiento de la superficie electrozincada con MPS ofrece una resistencia a adhesión comparable a la proporcionada por los pasivados con cromo. A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, la resistencia mecánica proporcionada por este recubrimiento aumenta, manteniéndose en un valor máximo a partir de los 150 min. Para este tiempo de hidrólisis, tal y como se pudo ver en el análisis de la disolución mediante ^1H RMN, la mayoría de los grupos metoxi-silano se han hidrolizado a silanol, por lo que el entrecruzamiento de estos con la superficie metálica y con otros grupos silanol próximos está muy favorecido.

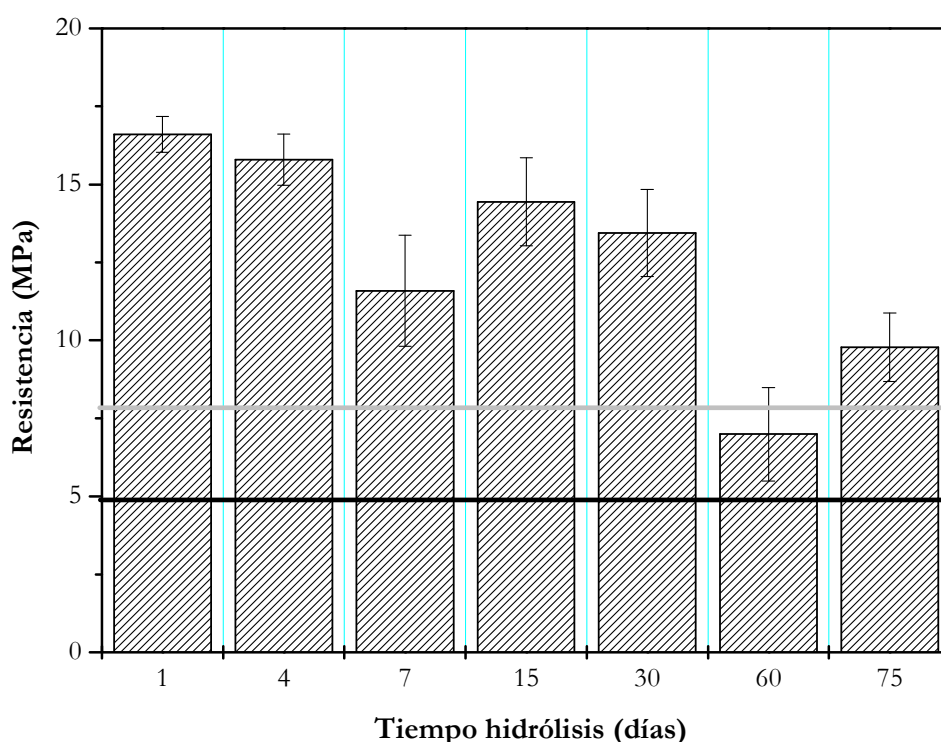


Figura 4.52. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683 sobre adherentes electrozincados con recubrimientos preparados a partir de la disolución acuosa de MPS al 1 % en vol. y pH 4 para altos tiempos de hidrólisis

El valor máximo de resistencia a cizalla se reduce ligeramente durante los 30 primeros días de hidrólisis de la disolución, por lo que se puede afirmar que la disolución acuosa de MPS a pH 4 mantiene su estabilidad durante este tiempo. A partir de ese momento, se observa una disminución importante de la resistencia, aunque los valores siguen siendo comparables a los obtenidos en superficies pasivadas con cromo, pudiendo seguir utilizándose durante este tiempo. Tanto estos resultados, como los obtenidos para las

distintas concentraciones de silano, coinciden con lo observado por Plueddemann⁴³ para el pegado de superficies silanizadas de polipropileno a aluminio, donde comprobó como existía un intervalo óptimo de espesor de la película de silano, por encima y por debajo del cual la adhesión disminuía.

En las Figuras 4.53 y 4.54 se puede observar el porcentaje de fallo cohesivo y la superficie de adhesión de uniones adhesivas a solape simple ensayadas a cizalla por tracción, sobre una superficie de acero electrozincado con y sin recubrimiento con MPS.

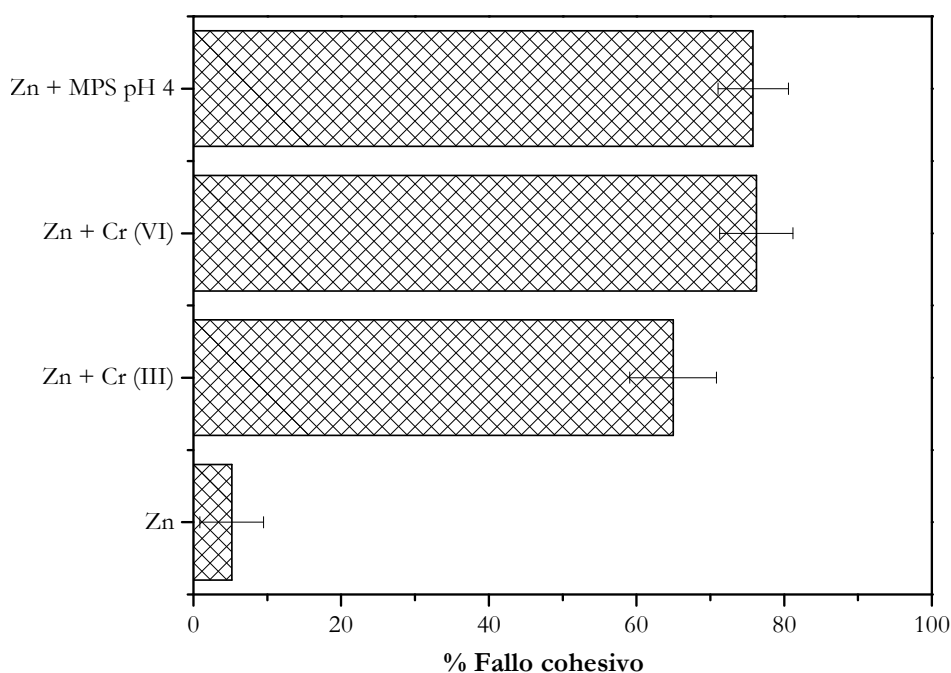


Figura 4.53. Porcentaje de fallo cohesivo en uniones a solape simple para adherentes de acero electrozincado con y sin Cr (III) y (VI) y con la disolución acuosa de MPS a pH 4

En estas figuras se observan las diferencias, en cuanto a porcentaje de fallo cohesivo entre la superficie silanizada y sin silanizar, siendo claramente mayor en el caso de la superficie tratada con MPS, al igual que ocurre en presencia de cromo. Estas diferencias se ven apoyadas por las imágenes mostradas en la Figura 4.54, donde se observa como el fallo para una unión adhesiva es prácticamente 100% adhesivo cuando los adherentes empleados son acero electrozincado, mientras que en las superficies silanizadas quedan restos del adhesivo sobre ambas caras. Tal y como quedó constatado por los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos, el MPS actúa como un buen promotor de la adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos sobre adherentes electrozincados.

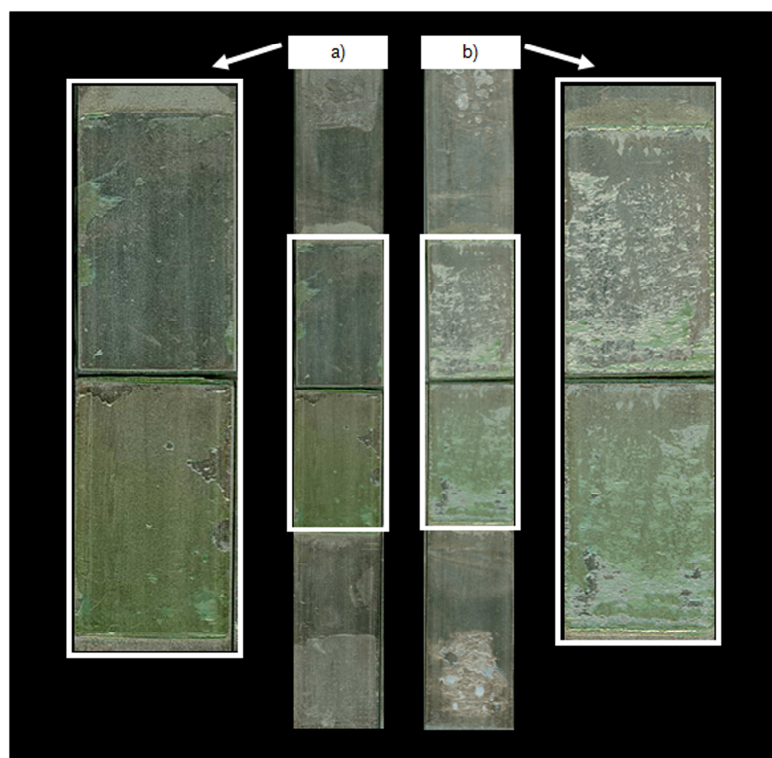


Figura 4.54. Imagen de la superficie de adhesión de uniones adhesivas ensayadas a cizalla por tracción sobre a) adherentes de acero electrozincado y b) adherentes de acero electrozincados recubiertos con la disolución acuosa de MPS al 1% y a pH 4

Para evaluar la influencia del pH sobre la resistencia de uniones adhesivas, se comparan los resultados de los ensayos mecánicos con adherentes silanizados con la disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4 (Figura 4.51 y 4.52) con los de esta misma disolución a pH 6 (Figura 4.55).

Comparando los resultados obtenidos para ambos valores de pH, a tiempos de hidrólisis iguales, se observa como los resultados a pH 6 son muy inferiores a los de pH 4 y a los del pasivado con Cr (VI) (Figura 4.49), y prácticamente iguales a los obtenidos sobre acero electrozincado sin recubrimiento silano. A partir de los resultados observados en el análisis mediante infrarrojo de las disoluciones (Figura 4.2), a pH 6 las velocidades de condensación son mayores que a pH 4, mientras que las de hidrólisis son menores. En el análisis superficial de las películas mediante FTIR-RA, se observó como a pH 6 el número de uniones siloxano sobre la superficie era mucho mayor que a pH 4, así como la cantidad de silano sobre la misma. Luego, teniendo en cuenta lo comentado para las disoluciones, la gran cantidad de silano presente sobre la superficie a pH 6 no se debe a la formación de un gran número de uniones entre ésta y los grupos silanol del MPS, sino al alto grado de entrecruzamiento del silano que forma este recubrimiento como consecuencia del mayor número de grupos SiOSi y

el bajo número de grupos SiOH presentes en la disolución. Por lo tanto, es de esperar que a pH 6 el menor número de grupos SiOH de lugar a una interfase silano-adherente más débil, y la mayor cantidad de silano sobre la superficie, tal y como se ha visto en el estudio de la estabilidad de la disolución de MPS a pH 4, lleve a una disminución de la resistencia de la unión adhesiva. Estos resultados apoyan la idea planteada para el análisis superficial de las películas de silano con el tiempo de hidrólisis o almacenamiento de la disolución, y es que aumentos importantes en la cantidad de silano y en el entrecruzamiento de la película dificultan la interacción entre ésta y el adhesivo, aunque es importante señalar que esto parece estar ocurriendo a partir de una determinada cantidad de silano.

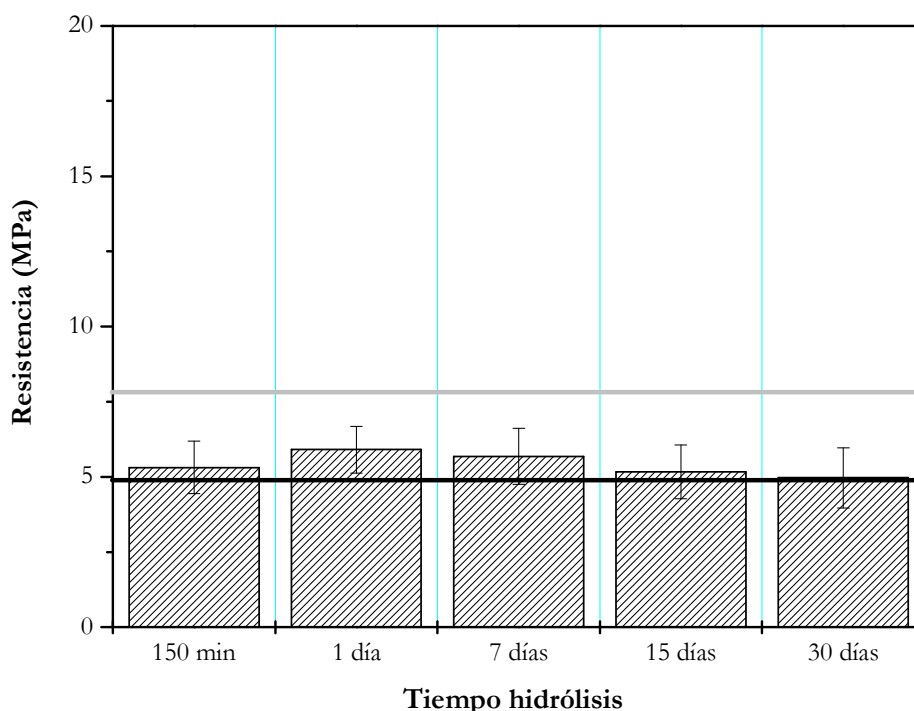


Figura 4.55. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683 sobre adherentes electrozincados con recubrimientos preparados a partir de una disolución al 1 % MPS en vol. en agua desionizada a pH 6 para distintos tiempos de hidrólisis

En la Figura 4.56 se muestra la superficie de adhesión de una unión adhesiva a solape simple ensayada a cizalla por tracción, para adherentes de acero electrozincado recubiertos con la disolución acuosa de MPS al 1% y a pH 6. Se observa como el fallo de esta unión ha sido prácticamente adhesivo, quedándose casi todo el adhesivo en la cara superior, a diferencia de lo observado a pH 4 (Figura 4.54). Estos resultados apoyan lo visto tras los ensayos mecánicos.

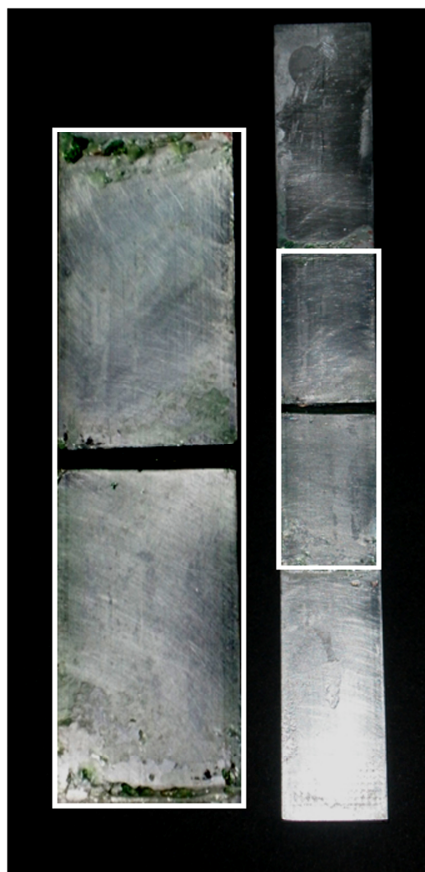


Figura 4.56. Imagen de la superficie de adhesión de una unión adhesiva ensayada a cizalla por tracción sobre adherentes de acero electrozincados recubiertos con la disolución acuosa de MPS al 1% y a pH 6

En la Figura 4.57 se muestran los resultados obtenidos para el ensayo de tracción sobre adherentes de acero electrozincado con y sin pasivado con Cr (VI) y adherentes de acero electrozincado silanizados con algunas de las disoluciones de MPS. Estos resultados muestran una tendencia similar a la observada en los ensayos de cizalla por tracción, aunque al tratarse de un ensayo diferente la distribución de tensiones es distinta, lo que ha dado lugar a valores de resistencia inferiores a los de cizalla. Aún así, la presencia de recubrimientos silano ofrece una respuesta a adhesión superior a la observada con adherentes sin silanizar tanto con pasivado con Cr (VI) como sin él. La unión que ofrece una mayor resistencia a tracción ha sido la preparada a partir de superficies silanizadas con la disolución de MPS al 1%, observándose como porcentajes en silano menores y mayores a éste ofrecen una resistencia inferior. Disoluciones hidrolizadas o almacenadas durante altos tiempos de hidrólisis (30 días) dan lugar a una disminución de la resistencia, que aún así sigue siendo comparable a la ofrecida por adherentes con un pasivado con Cr (VI). Finalmente, y al igual que ocurría en el caso de los ensayos de cizalla por tracción, el empleo de recubrimientos silano preparados a partir de la disolución acuosa de MPS a pH 6 da lugar a comportamientos a adhesión muy

inferiores a los observados para los recubrimientos a pH 4, llegando incluso en el caso de los tiempos de hidrólisis más altos (15 y 30 días) a no poder ensayarse la unión, por ofrecer una resistencia inferior a la que el propio equipo era capaz de detectar.

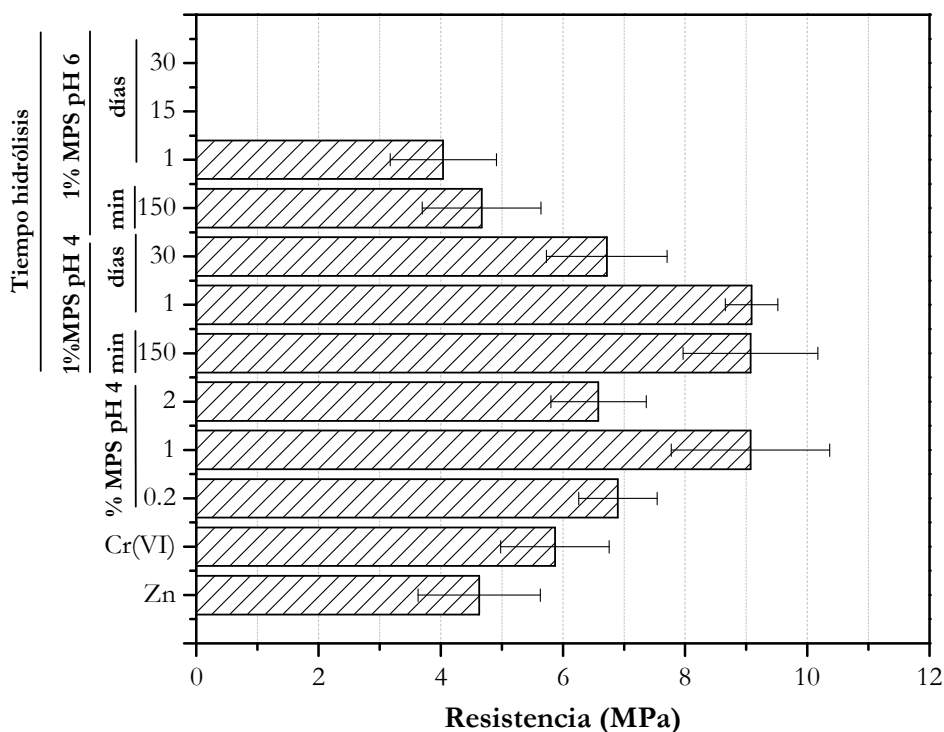


Figura 4.57. Resistencia a tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683 sobre adherentes de acero electrozincado con y sin pasivado con Cr (VI) y adherentes de acero electrozincado silanizados con algunas de las disoluciones de MPS estudiadas

Al igual que se llevó a cabo un estudio de cómo afecta la temperatura a las velocidades de hidrólisis y condensación de la disolución acuosa a pH 4 de MPS al 1% en volumen mediante ^1H RMN, se pretende evaluar este mismo efecto sobre la respuesta a adhesión en uniones adhesivas a solape simple, mediante el ensayo de cizalla por tracción. Los resultados se muestran en la Figura 4.58. Por comparación con lo observado para las disoluciones hidrolizadas a temperatura ambiente (Figuras 4.51 y 4.52), se ve como en inicio los resultados son ligeramente inferiores a los observados para las disoluciones a 25 °C, pero para tiempos de hidrólisis más altos los resultados obtenidos a partir de la disolución a 5 °C son superiores. Este hecho puede estar justificado por la menor velocidad de hidrólisis a bajas temperaturas (Figura 4.23) lo que daría lugar a un menor número de uniones entre el silano y el adherente y a un menor entrecruzamiento. Luego, una forma sencilla y relativamente económica de aumentar esta estabilidad es mantener la disolución a 5 °C.

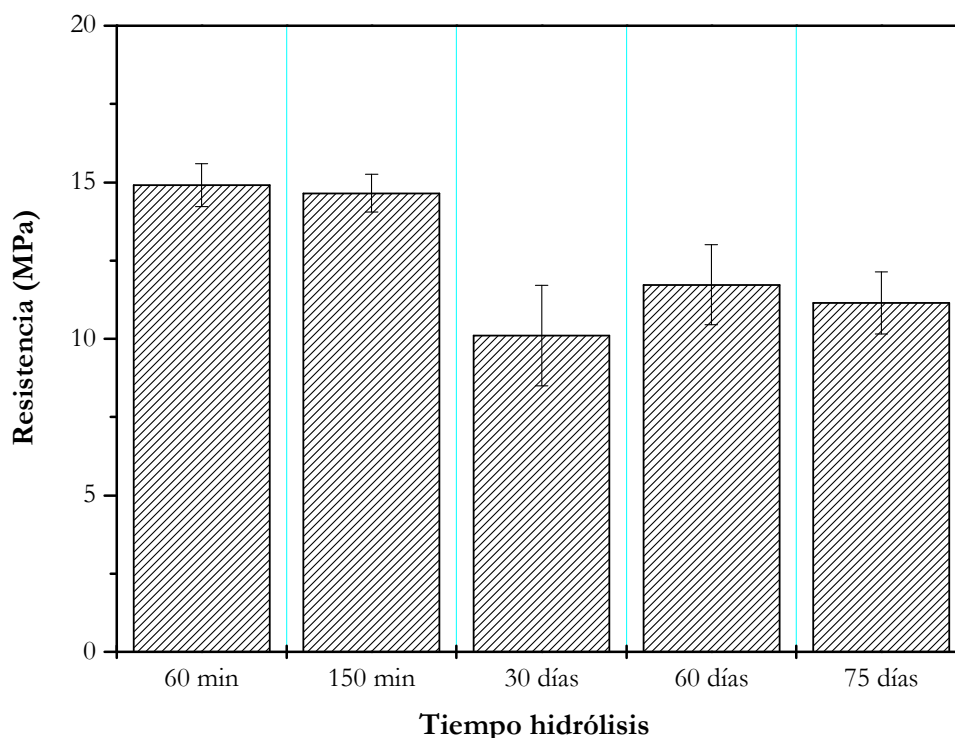


Figura 4.58. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683 sobre adherentes electrozincados con recubrimientos preparados a partir de una disolución al 1 % MPS en vol. en agua desionizada a pH 4 y mantenida a 5 °C durante los distintos tiempos de hidrólisis estudiados

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos tras los ensayos mecánicos, bajo las distintas condiciones de aplicación estudiadas, se puede concluir que los recubrimientos preparados a partir de disoluciones acuosas de MPS a pH 4 ofrecen una adecuada respuesta como promotores de la adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos, ofreciendo una respuesta muy superior a la proporcionada por los recubrimientos de acero electrozincado con un pasivado con cromo. Como se ha visto a partir de los resultados obtenidos, la influencia del pH es mucho más determinante que la concentración, lo que sugiere la gran importancia que tiene la cantidad de silano presente en el recubrimiento, y por lo tanto, el grado de entrecruzamiento de la disolución a partir de la cual se prepara el mismo. Esto hace necesario conocer la estabilidad de estas disoluciones con el tiempo, de tal forma que una misma disolución pueda ser utilizada durante el mayor tiempo posible.

4.4. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DE UNIONES ADHESIVAS TRAS SU EXPOSICIÓN EN AMBIENTES CON ALTA HUMEDAD Y TEMPERATURA

Es necesario conocer la respuesta que ofrecen las uniones adhesivas preparadas a partir de los recubrimientos desarrollados, cuando estas son expuestas a condiciones de alta humedad y temperatura. Las condiciones establecidas para llevar a cabo este estudio han sido 50 °C y 95% HR y se harán sobre uniones adhesivas a solape simple.

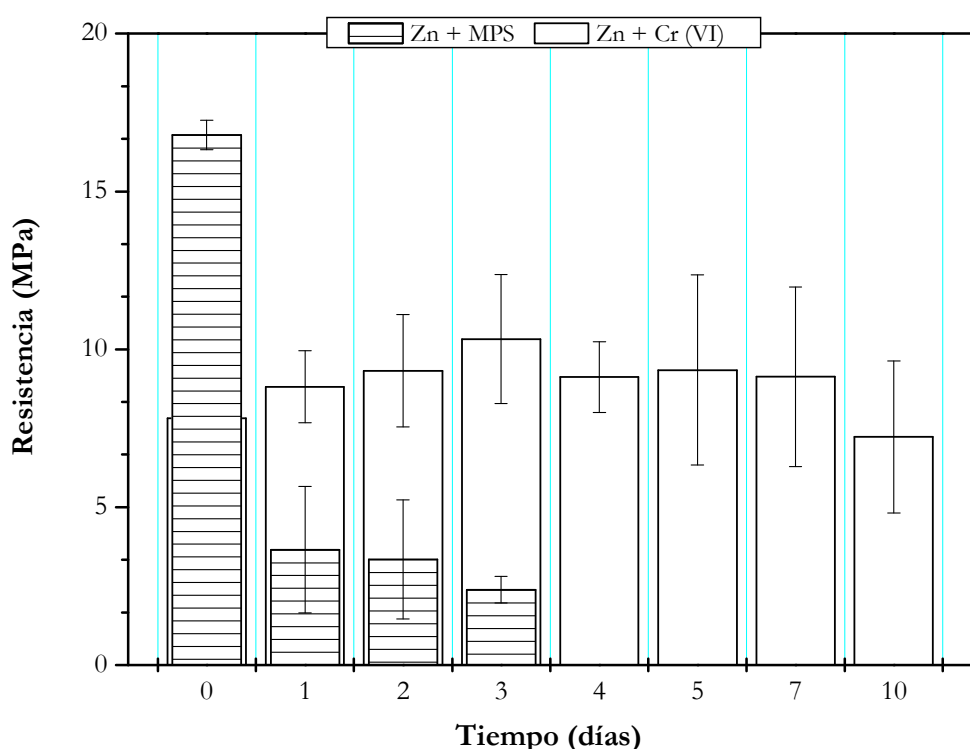


Figura 4.59. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas preparadas con adherentes electrozincados con un pasivado con Cr (VI) y con recubrimiento de MPS al 1 % preparado a partir de una disolución acuosa a pH 4, expuestos a condiciones de alta Tª (50 °C) y humedad (95%) durante distintos días

En la Figura 4.59 se muestran los resultados de cizalla por tracción para uniones adhesivas a solape simple, después de estar expuestas durante distintos tiempos en condiciones de alta temperatura (50 °C) y humedad (95%). Las uniones estudiadas se han preparado a partir de adherentes de acero electrozincado con un pasivado con Cr (VI) y con un recubrimiento con MPS. Como ya se mostró en el apartado anterior, en las condiciones iniciales la resistencia a cizalla que ofrecen las uniones con MPS (0 días de exposición) es más del doble de la obtenida en las uniones formadas a partir de adherentes con un pasivado con Cr (VI).

Al exponer las uniones adhesivas a estas condiciones, la resistencia a cizalla de las formadas a partir de adherentes con un pasivado con Cr (VI) se mantiene durante los 10 días de estudio. Sin embargo, para las uniones formadas a partir de adherentes con MPS, ya durante las primeras 24 h, la resistencia ha disminuido muy considerablemente, situándose por debajo de la ofrecida por las uniones pasivadas. Es más, a partir de los 3 días de exposición no es posible determinar su valor, puesto que se rompen al sujetarlas con las mordazas de la máquina de tracción. Esto mismo había ocurrido en las uniones preparadas a partir de acero electrozincado desde 1 día de exposición, por eso no se incluye la gráfica correspondiente a estos ensayos.

En la Figura 4.60 se muestra una imagen de la superficie de adhesión de uniones adhesivas ensayadas a cizalla por tracción, una vez que han sido expuestas bajo estas condiciones. Como se observa en esta imagen, el fallo de la unión adhesiva ha cambiado considerablemente, pasando de un fallo prácticamente cohesivo (Figura 4.54 b), a un fallo adhesivo (Figura 4.60) tras su exposición. En las imágenes ampliadas, se observa una sombra que se extiende desde los bordes de la unión adhesiva y avanza hacia el interior de la misma, unos 5 mm hacia el centro, y que puede estar indicando la posibilidad de acceso de agua a través de la película de MPS. Esta sombra se ve más nítida a partir de los 3 días de exposición.

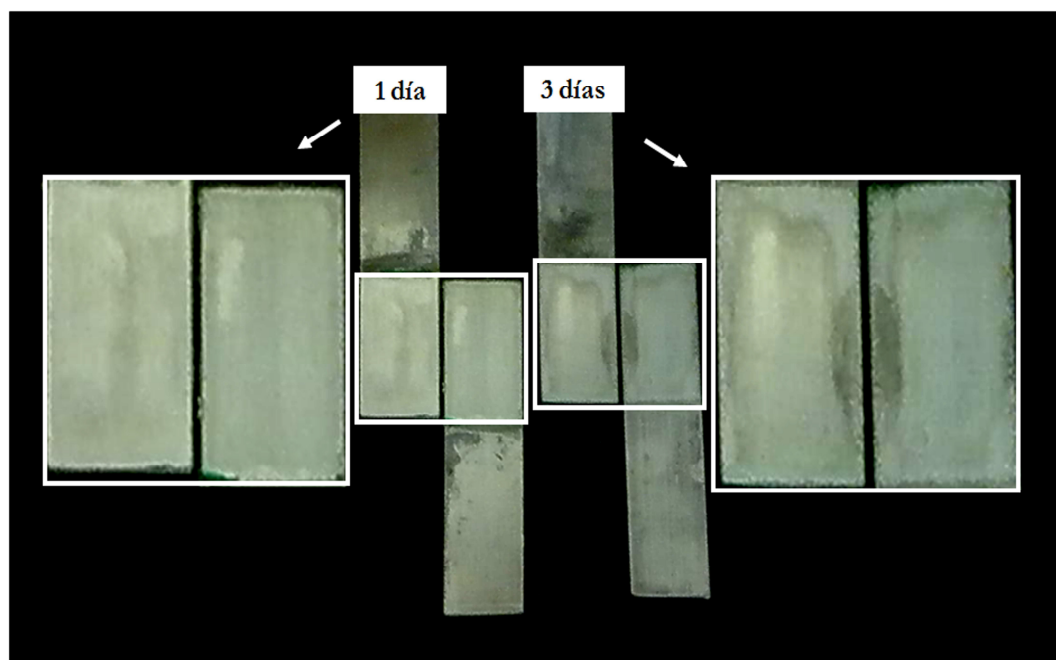


Figura 4.60. Imagen de la superficie de adhesión de uniones adhesivas ensayadas a cizalla por tracción sobre adherentes de acero electrozincados recubiertos con la disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4 tras su exposición en ambientes a 50 °C y 95% HR durante distintos tiempos

Esta pérdida de adhesión en presencia de humedad ha sido observada por Matinnlina sobre adherentes de Ti tratados con MPS¹, lo que confirma la mala respuesta de estas películas en condiciones de temperatura y humedad elevadas, independientemente del tipo de adherente o del adhesivo empleado. Esto puede indicar que el fallo no ocurre como consecuencia de la mayor o menor fortaleza de las uniones silano-adherente o silano-adhesivo, sino que más bien el fallo afecta a la propia película de MPS, como consecuencia de la hidrólisis de uniones siloxano. Algunas investigaciones han llevado a cabo estudios sobre el efecto de la absorción de agua en la interfase silano-superficie, siendo esas superficies silanizadas fibras de vidrio^{70,71} y polipropileno⁷². Olmos⁷⁰ sugiere que la dificultad para romper las uniones siloxano entre la superficie y el silano ($\text{Si}_{\text{superficie}}-\text{O}-\text{Si}_{\text{silano}}$) en medio acuoso es mayor que la de romper las uniones siloxano formadas entre las propias moléculas de silano ($\text{Si}_{\text{silano}}-\text{O}-\text{Si}_{\text{silano}}$).

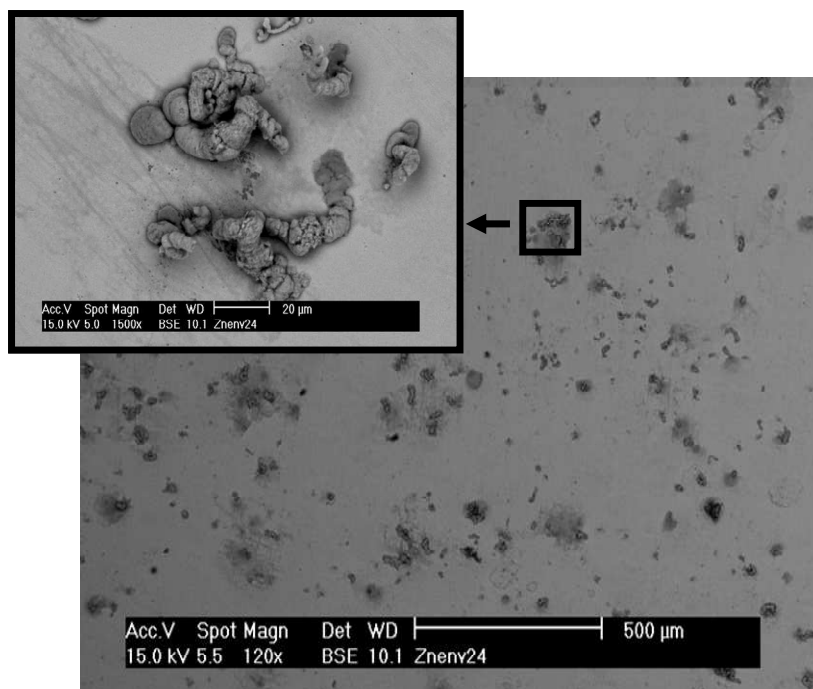


Figura 4.61. Micrografía electrónica de barrido de una superficie de acero electrozincado sin recubrimiento silano tras su exposición durante 1 día bajo ambientes con alta temperatura (50 °C) y humedad (95%)

Con el fin de intentar justificar si el fallo de las uniones adhesivas se produce, tal y como justifican los autores anteriormente mencionados, por rotura de las uniones SiOSi , o si en realidad está teniendo lugar por rotura de las uniones SiOZn y/o SiOSi , se ha llevado a cabo el análisis de las distintas superficies estudiadas tras su exposición bajo dichas condiciones de temperatura y humedad. En la Figura 4.61 se muestran las micrografías

correspondientes a una pieza de acero electrozincado sin silanizar después de 1 día de exposición. Como se puede comprobar en esta micrografía, a lo largo de la superficie se observan manchas que a mayores aumentos y tras el análisis por EDS se ha comprobado que se corresponden con la formación de óxidos de zinc, detectándose cantidades de oxígeno del orden del 20%.

En la Figura 4.62 se muestra una micrografía correspondiente a la superficie de acero electrozincado silanizada con la disolución de MPS tras 10 días exposición. No se observa la formación de esos óxidos de zinc sobre la superficie, lo que puede indicar que el fallo de las uniones adhesivas se produce porque el agua solo afecta a los grupos SiOSi, sin llegar a afectar a las uniones SiOZn. La película de silano está actuando como una barrera que dificulta el acceso de agua hacia la superficie electrozincada, como ya se había comentado tras el estudio de las películas mediante ensayos electroquímicos. Esta idea coincide con lo comprobado previamente por otros autores⁷¹ acerca del deterioro de la unión entre fibras silanizadas y la matriz polimérica dentro de la que están inmersas.

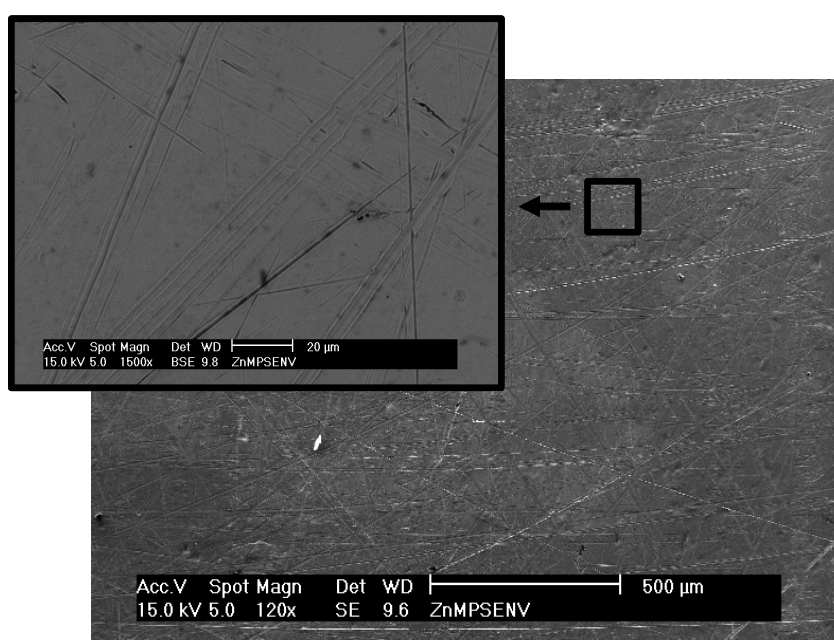


Figura 4.62. Micrografía electrónica de barrido de una superficie de acero electrozincado con recubrimiento de MPS al 1 % a partir de la disolución acuosa a pH 4 tras su exposición bajo ambientes con alta temperatura (50 °C) y humedad (95%) durante 10 días

La justificación de la pérdida de adhesión podría deberse a la difusión de agua a través de la película de silano cuando se trata de recubrimientos con un bajo entrecruzamiento, y lo que probablemente sea más importante, recubrimientos donde la película formada presenta importantes irregularidades (con zonas donde existe un importante entrecruzamiento y zonas

con menos cantidad de silano y un menor entrecruzamiento). Esto último, se ha comprobado en el apartado 4.2.2, donde se ha visto que la película de MPS formada sobre la superficie no es homogénea, de tal forma que si se tiene en cuenta lo comentado por Olmos⁷⁰, el fallo de la unión adhesiva puede estar originado por la hidrólisis de algunos grupos SiOSi en aquellas zonas donde la película es menos consistente (Figura 4.63).

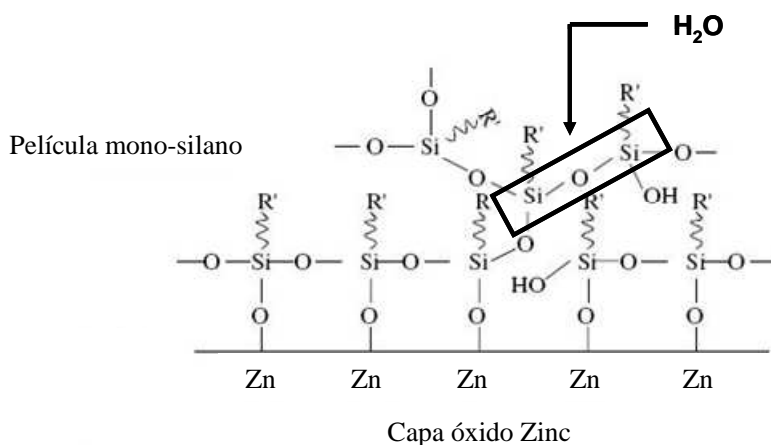


Figura 4.63. Esquema del proceso de rotura hidrolítica de la película de silano

Por lo tanto, para los recubrimientos de MPS al 1%, preparados a partir de disoluciones acuosas a pH 4, se puede concluir que la respuesta a adhesión que ofrecen es muy superior a la observada para los recubrimientos electrozincados con y sin cromo. El principal problema que presentan es la baja respuesta a corrosión, y en consecuencia, la pobre respuesta de estas uniones adhesivas bajo condiciones de exposición a alta temperatura y humedad. Por lo tanto, es necesario conseguir un recubrimiento silano más uniforme y con un mayor entrecruzamiento, de tal forma que si se dificulta el acceso de agua al interior de la superficie, se minimiza la posibilidad de fallo de la película de silano y por lo tanto, de la unión adhesiva.

Con el fin de solventar los problemas encontrados a partir de los recubrimientos preparados con MPS, se plantean las siguientes alternativas:

- 1) Preparar recubrimientos con MPS a partir de disoluciones etanol/agua, que ofrecen una mejor mojabilidad de la superficie al disminuir la tensión superficial de esta disolución por efecto del etanol, dando lugar a recubrimiento más homogéneos.
- 2) Aumentar el entrecruzamiento del recubrimiento silano por adición de un agente entrecruzante, para dificultar al máximo el acceso de agua a través del recubrimiento silano.

3) Aumentar el entrecruzamiento del recubrimiento silano por medio del empleo de un silano de tipo bi-podal, con el mismo objetivo de dificultar el acceso de agua a través del recubrimiento silano.

La primera de las alternativas será estudiada en el siguiente apartado, mientras que las otras dos serán estudiadas en los Capítulos V y VI, respectivamente.

4.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA DISOLUCIÓN ETANOL/AGUA DE MPS

4.5.1. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA RELACIÓN ETANOL/AGUA MEDIANTE FTIR-ATR

Se ha trabajado con disoluciones etanol/agua de γ -MPS al 1% en vol., preparadas a partir de agua desionizada a pH 4, para dos relaciones diferentes etanol/agua (20/80 y 80/20). Las reacciones de hidrólisis y condensación que tienen lugar en estas disoluciones han sido estudiadas por Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), para distintos tiempos de hidrólisis. Las bandas asignadas han sido las mismas que las estudiadas anteriormente para las disoluciones acuosas (Tablas 4.1 y 4.2).

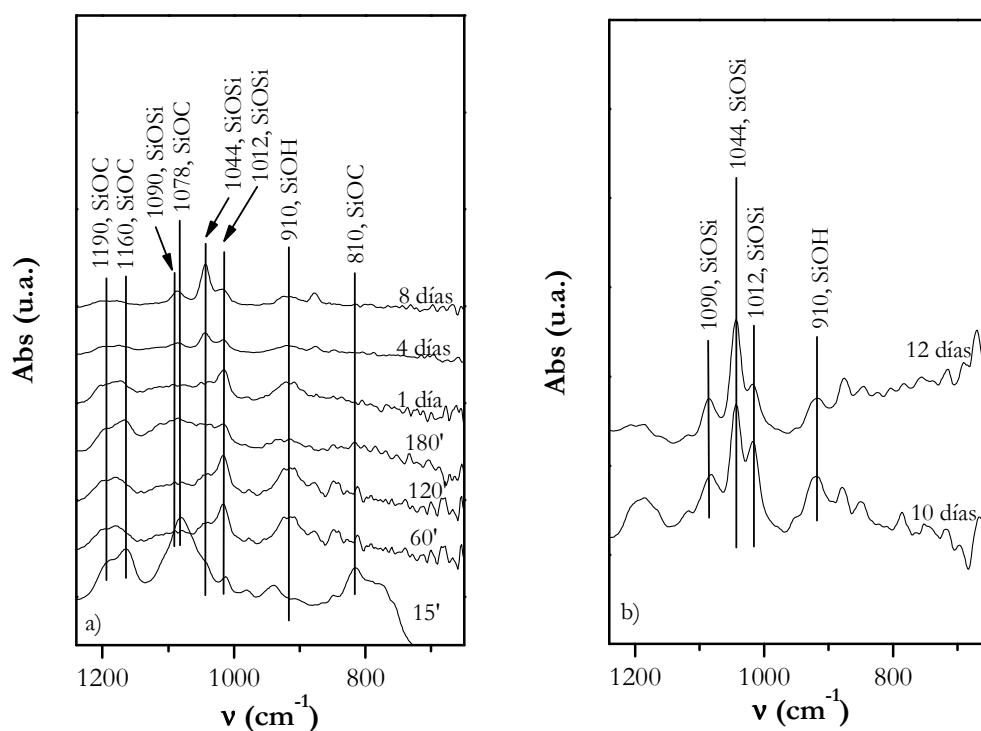


Figura 4.64. Espectro FTIR/ATR de la disolución etanol/agua (20/80) de MPS 1% a) para distintos tiempos de hidrólisis en la región comprendida entre 1260 y 650 cm^{-1} b) para altos tiempos de hidrólisis

En la disolución con una relación etanol/agua 20/80 (Figura 4.64 a)) se ha observado que, para 1 h de hidrólisis, las señales debidas a las uniones SiOCH_3 (1190 , 1160 , 1078 y 810 cm^{-1}) han desaparecido, al mismo tiempo que aparece la banda a 910 cm^{-1} , asignada a uniones SiOH . Los tiempos de hidrólisis a los que desaparecen y aparecen estas señales, son muy

similares a los que se han observado con esta misma técnica para el MPS en disolución acuosa (a pH 4).

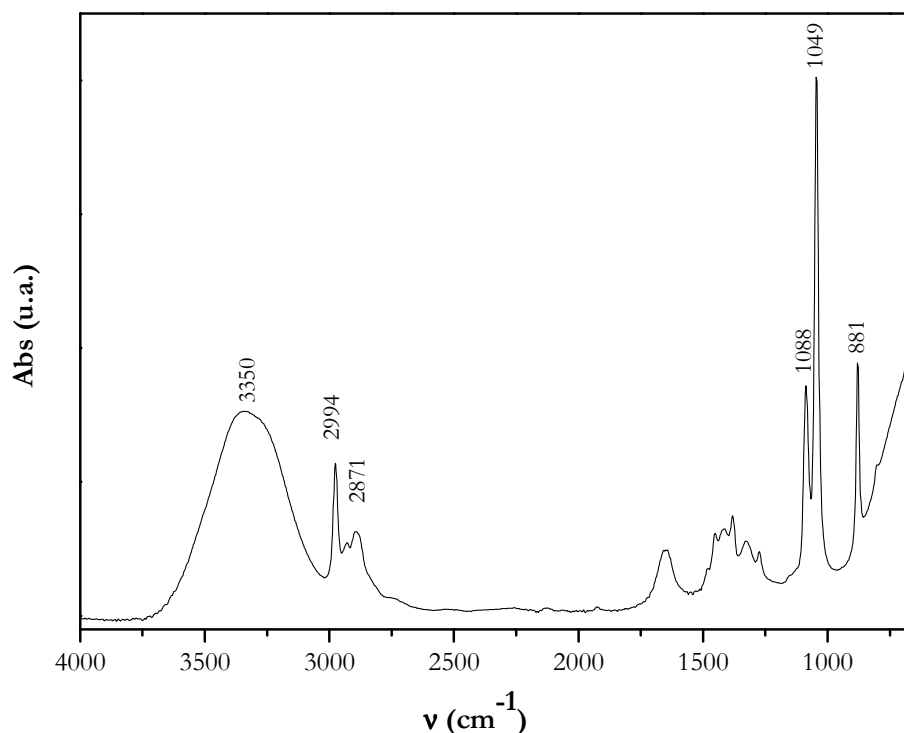


Figura 4.65. Espectro FTIR/ATR de una disolución etanol/agua pH 4 (80/20)

Tan solo cabe destacar la aparición de dos bandas a 1044 y 1090 cm^{-1} , que se observan a partir de 1 h. Según lo que se ha encontrado en la literatura^{27,33,73}, las uniones siloxano (SiOSi) muestran una o más bandas muy intensas en infrarrojo, en la región entre 1130-1000 cm^{-1} . Cuando se trata de uniones siloxano lineales o ciclosiloxano de anillo pequeño, esta banda aparece en infrarrojo como un singlete, a 1044 cm^{-1} , mientras que la banda a 1090 cm^{-1} podría ser asignada a largas cadenas lineales. Estas bandas pueden observarse con más detalle en la Figura 4.64 b), para altos tiempos (10 y 12 días). El hecho de que estas dos bandas no aparezcan en la disolución al 100% de agua a pH 4, se atribuye a que los productos de condensación que se forman en presencia de etanol son distintos, pero para poder determinar las distintas especies formadas sería necesario llevar a cabo un estudio mediante ^{29}Si RMN. Independientemente de la asignación dada a cada una de estas bandas, lo que sí se puede concluir es que en presencia de etanol los fenómenos de condensación son más importantes y las especies de condensación que se forman son distintas a las observadas en agua (Figura 4.5), con un mayor grado de entrecruzamiento. Este hecho se podría atribuir a que en presencia de pequeñas cantidades de etanol, aumenta la solubilidad del silano en la disolución. Como se ha comprobado en los estudios por ^1H RMN, los productos de condensación

parecen ser solubles en el metanol desprendido en la reacción de hidrólisis. Puede que esos productos de condensación sean también solubles en el etanol presente en la disolución, lo que puede estar facilitando que tengan lugar los procesos de hidrólisis y condensación en la disolución.

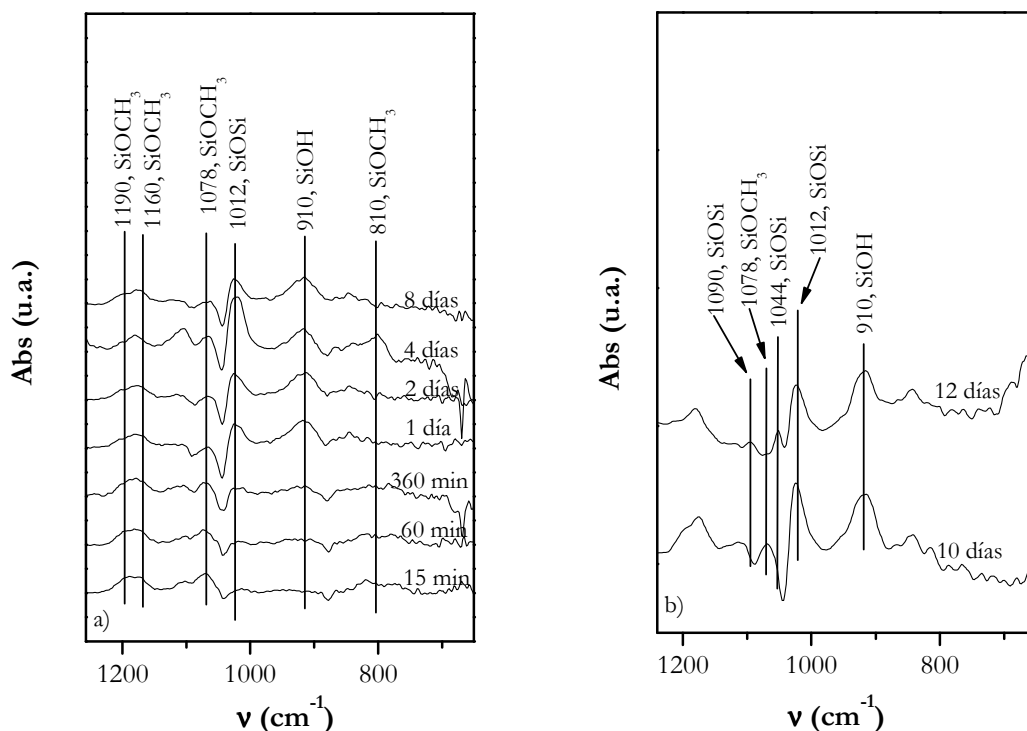


Figura 4.66. Espectro FTIR/ATR de la disolución etanol/agua pH 4 (80/20) de MPS 1% a) para distintos tiempos de hidrólisis en la región comprendida entre 1260 y 650 cm^{-1} b) para altos tiempos de hidrólisis

Cuando las relaciones etanol/agua se invierten (80/20) (Figura 4.66 a), seguir la desaparición y aparición de las bandas implicadas en el proceso de hidrólisis y condensación se vuelve más complicado, puesto que debido a la alta cantidad de etanol presente en la disolución, muchas de estas bandas solapan con las del disolvente y, al utilizar como blanco la propia disolución etanol/agua (80/20), se pierde resolución. Aún así, para poder observar la completa desaparición de las bandas SiOCH_3 son necesarios tiempos de hidrólisis mucho más altos (10 días), lo que implica que en presencia de altas cantidades de etanol la velocidad de hidrólisis del MPS disminuye (Figura 4.66 b), mientras que la formación de la banda correspondiente a uniones SiOH (910 cm^{-1}) se ha observado a partir de 1 día, al igual que la banda a 1012 cm^{-1} correspondiente a uniones siloxano (SiOSi). La formación de las bandas de condensación correspondientes a especies de condensación (1090 y 1044 cm^{-1}) no se han observado hasta los 12 días. Al igual que a partir de la disolución 20/80, parece que la presencia de altas cantidades de etanol podría estar influyendo en el grado de

entrecruzamiento de las especies de condensación formadas, dando lugar a especies más entrecruzadas, aunque los tiempos a los que aparecen estas especies son inferiores a los observados a partir de la disolución 20/80. La explicación a este hecho se puede encontrar en la menor velocidad de hidrólisis observada al aumentar el contenido en etanol de la disolución, lo que puede estar haciendo que se ralentice la aparición de especies de condensación con un mayor entrecruzamiento.

4.5.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA RELACIÓN ETANOL/AGUA MEDIANTE ^1H RMN

El estudio realizado por FTIR/ATR ha sido contrastado mediante ^1H RMN para las disoluciones con relaciones etanol/agua (20/80) a pH 4 y un 1% en volumen de silano.

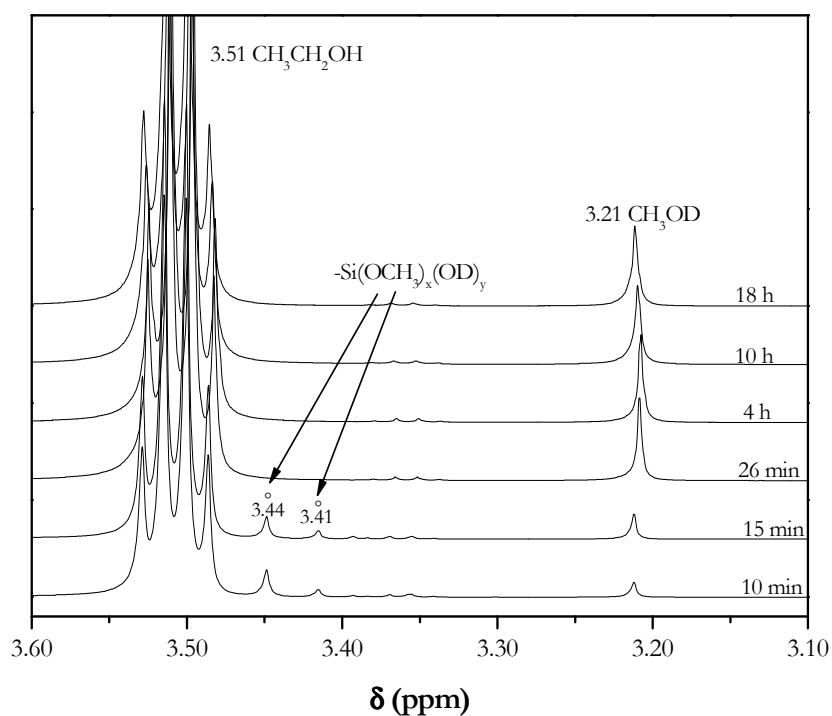


Figura 4.67. Espectro ^1H RMN de la disolución al 1% de MPS en etanol/agua deuterada a pH 4 (20/80) para diferentes tiempos de hidrólisis (entre 10 min y 18 h) en la región desde 3.60 a 3.10 ppm

Al comparar los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a estas disoluciones en etanol/agua, con los obtenidos anteriormente para una disolución al 100% en agua, se observa un desplazamiento de dichas señales hacia valores ligeramente inferiores, aunque las señales siguen siendo las mismas y serán especificadas en las figuras correspondientes. Este desplazamiento se debe a la presencia de etanol en la disolución que modifica el entorno químico de los protones presentes en la disolución haciendo que

aparezcan más apantallados. Además, como consecuencia de la gran intensidad de la señal del etanol presente en la disolución, no ha sido posible asignar las señales debidas a los distintos intermedios de hidrólisis, puesto que no se sabe si alguna de ellas cae bajo la señal del etanol. Lo que sí se ha observado es que las señales debidas a especies con algún grupo sin hidrolizar han desaparecido a los 26 min (Figura 4.67), antes incluso de lo observado para la disolución al 100 % en agua. Este aumento de la velocidad de hidrólisis concuerda con lo observado mediante FTIR/ATR, donde a los 60 min ya no se observaban las señales de los grupos metoxi-silano. También se ha visto como a partir de este tiempo la señal del metanol permanece prácticamente constante durante las primeras 18 h, al igual que ocurría en la disolución acuosa.

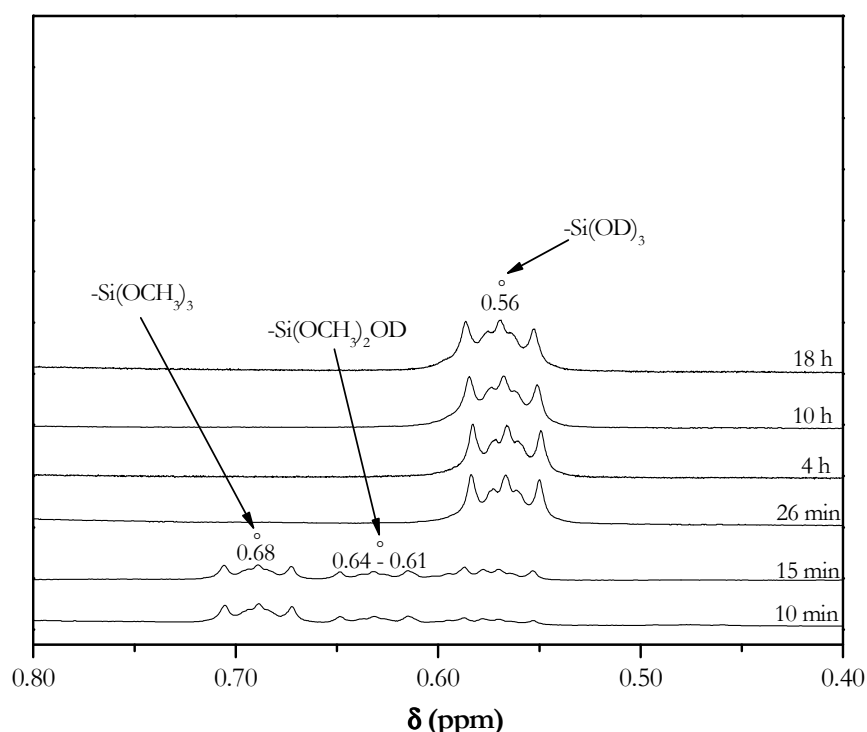


Figura 4.68. Espectro ^1H RMN de la disolución al 1% de MPS en etanol/agua deuterada a pH 4 (20/80) para diferentes tiempos de hidrólisis (entre 10 min y 18 h) en la región desde 0.80 a 0.40 ppm

Esto mismo ha sido observado al estudiar lo que ocurre en la región comprendida entre 0.80 y 0.40 ppm (Figura 4.68), para tiempos entre 10 min y 18 h. En esta figura se observa como la señal a 0.68 y 0.64-0.61 ppm, relacionadas con especies con los tres y dos y/o un grupos metoxi-silano, han desaparecido a los 26 min, mientras que la señal correspondiente al acoplamiento de los protones del CH_2 unido al Si con los deuterios de moléculas totalmente hidrolizadas (señal a 0.56 ppm) no parecen sufrir modificaciones, lo que puede indicar que los

fenómenos de condensación no están ocurriendo, o si lo están haciendo es a una velocidad muy lenta.

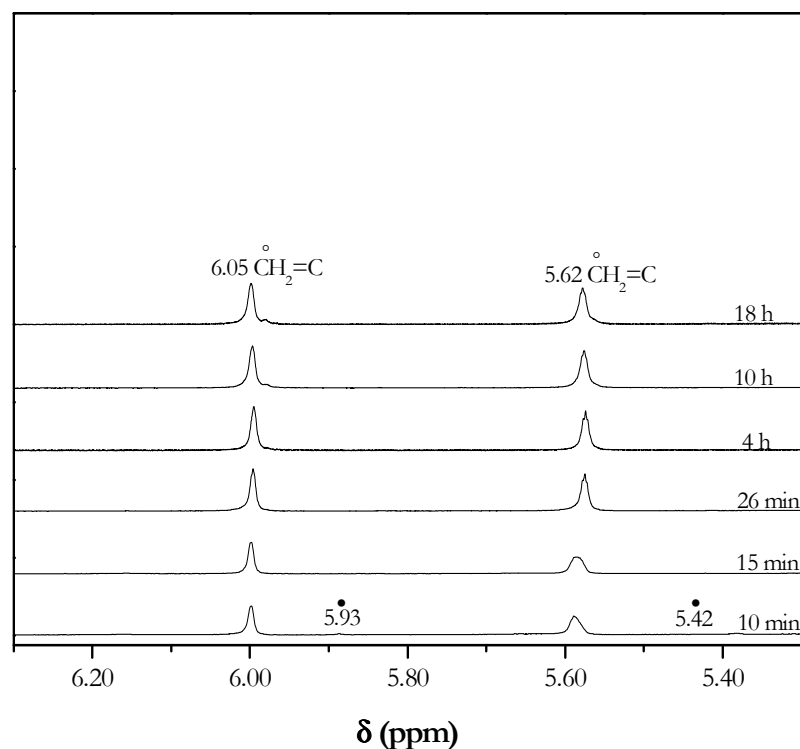


Figura 4.69. Espectro ¹H RMN de la disolución al 1% de MPS en etanol/agua deuterada a pH 4 (20/80) para diferentes tiempos de hidrólisis (entre 10 min y 18 h) en la región desde 6.30 a 5.30 ppm

Para poder contrastar lo dicho, se ha estudiado si los protones unidos a los carbonos del doble enlace han sufrido o no modificaciones, puesto que como se ha visto a partir de las disoluciones acuosas, la presencia de especies condensadas da lugar a modificaciones de la señal de los protones vinílicos. Tal y como se puede observar en la Figura 4.69, no parece que al aumentar el tiempo de hidrólisis estas señales se vean alteradas. Todo indica que las reacciones de condensación tienen una importancia mínima durante las primeras 18 h.

La Figura 4.70 corresponde al espectro de ¹H RMN de la disolución al 1 % de MPS en etanol/agua deuterada a pH 4 para altos tiempos de hidrólisis (entre 1 y 12 días) para la región entre 3.60 y 3.10 ppm. En esta figura se observa como la señal correspondiente al metanol liberado durante la hidrólisis ha incrementado su intensidad, lo cual se puede deber a que parte de los productos de condensación que se están formando son solubles en él, tal y como ya se comentó anteriormente para la disolución acuosa.

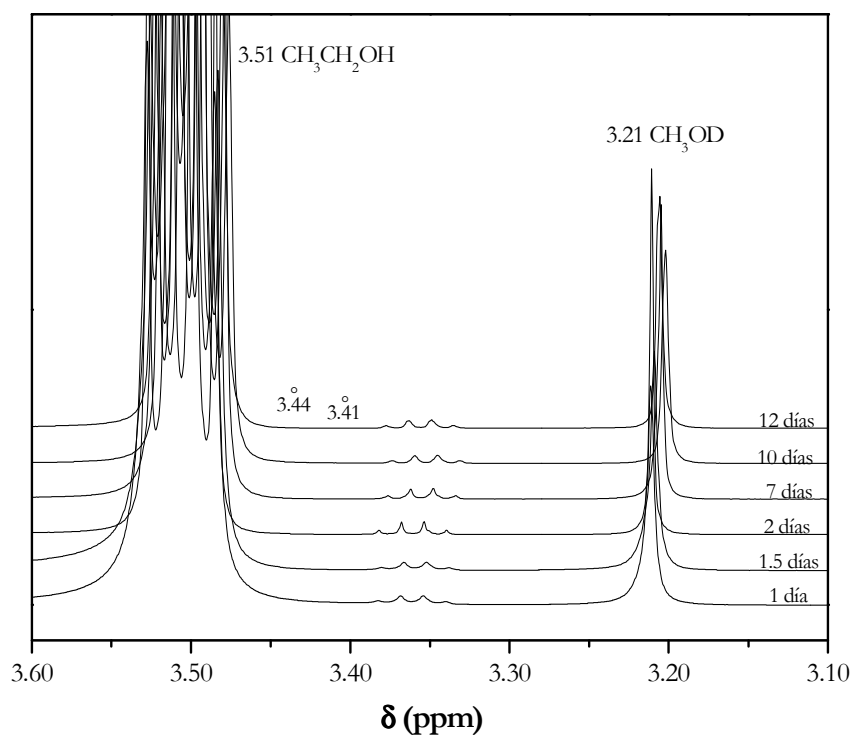


Figura 4.70. Espectro ^1H RMN de la disolución de MPS en etanol/agua deuterada a pH 4 (20/80) para diferentes tiempos de hidrólisis (entre 1 y 12 días) en la región desde 3.60 a 3.10 ppm

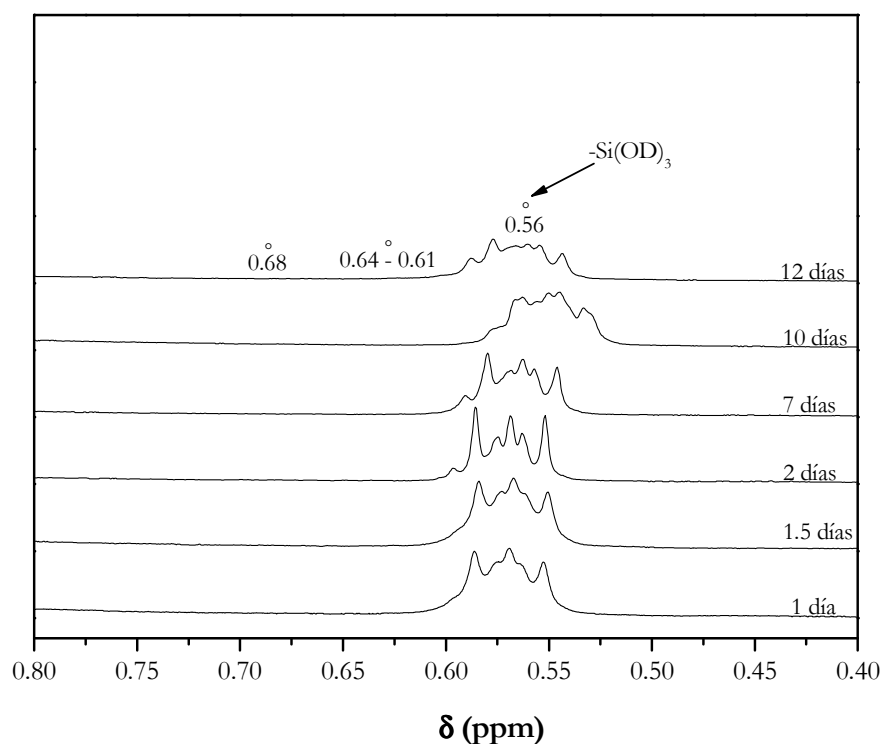


Figura 4.71. Espectro ^1H RMN de la disolución de MPS en etanol/agua deuterada a pH 4 (20/80) para diferentes tiempos de hidrólisis (entre 1 y 12 días) en la región desde 0.80 a 0.40 ppm

En las Figuras 4.71 y 4.72 se observa, para las regiones comprendidas entre 0.80-0.40 y 6.20-5.20 ppm, que las señales debidas a moléculas con 3 grupos SiOD (0.56 ppm) y las de los protones de los dobles enlaces (6.05 y 5.62 ppm) son modificadas como consecuencia de los fenómenos de condensación, a tiempos ligeramente superiores a los observados para disoluciones al 100% de agua a pH 4. Parece probable que el menor grado de condensación se deba a que estos fenómenos, en presencia de etanol, están menos favorecidos, al contrario de lo que ocurre con las velocidades de hidrólisis.

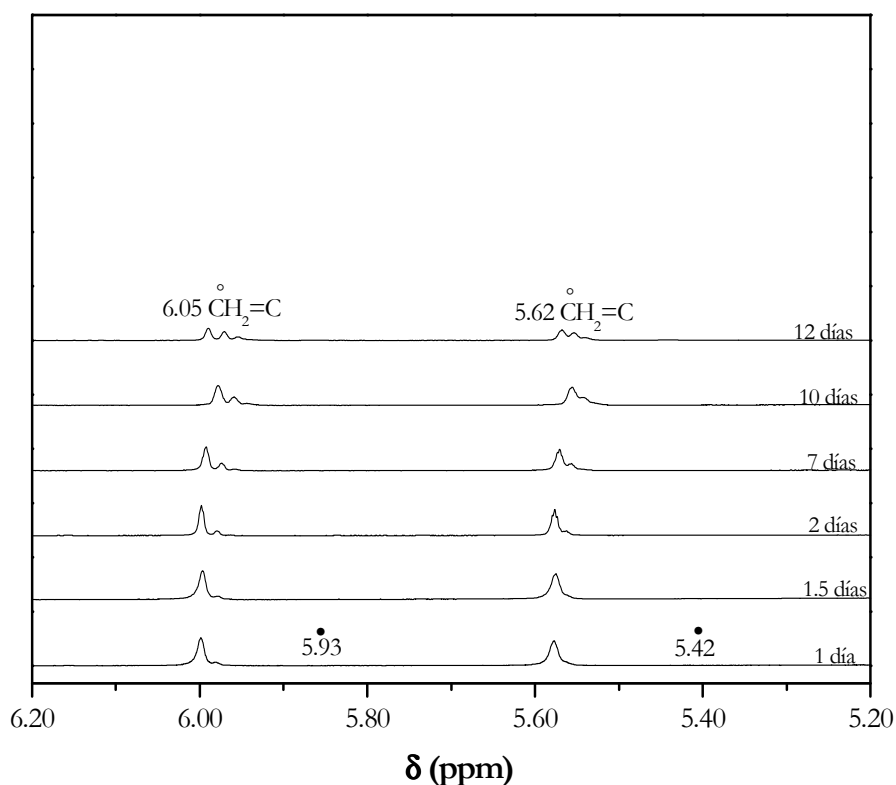


Figura 4.72. Espectro ¹H RMN de la disolución de MPS en etanol/agua deuterada a pH 4 (20/80) para diferentes tiempos de hidrólisis (entre 1 y 12 días) en la región desde 6.20 a 5.20 ppm

La conversión de los grupos metoxi a silanol durante la hidrólisis ha sido seguida por integración de la señal del CH₃OD (3.21 ppm), tal y como se puede ver en la Figura 4.73, para una disolución de MPS al 1 % en vol. en etanol/agua deuterada a pH 4. Al igual que para las disoluciones acuosas, se asume que la hidrólisis era completa cuando la integral de la señal del metanol deuterado se hacía constante¹⁸. Por integración del resto de señales, se puede determinar a cuántos protones integra cada una de ellas, y seguir así el avance del proceso de hidrólisis.

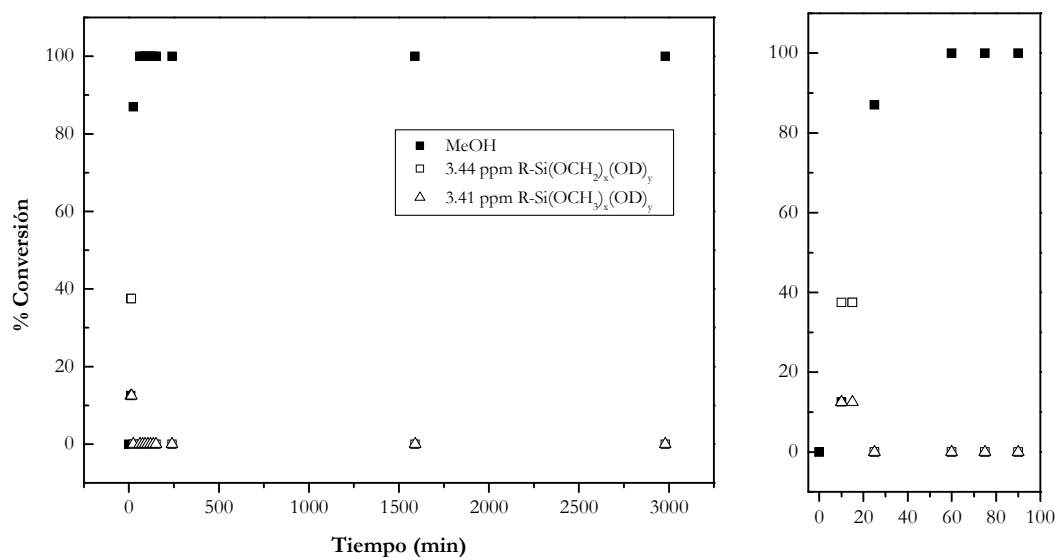


Figura 4.73. Porcentaje de conversión de los distintos intermediarios de hidrólisis y del metanol liberado como consecuencia de esa hidrólisis para una disolución al 1% MPS en etanol/agua deuterada a pH 4 (20/80). La imagen de la derecha corresponde a una ampliación de la región hasta 100 min

A los 10 min, en un 12.5% de las moléculas ha tenido lugar la sustitución de algún grupo metoxi por uno OD. A los 15 min, la conversión ha sido del 37.5%, a los 26 min de un 87.5% y a los 60 min prácticamente la totalidad de las señales correspondientes a algún grupo metoxi han desaparecido, no observándose ninguna señal correspondiente a estos en el rango entre 3.53-3.40 ppm.

Para estudiar si la presencia de etanol afecta realmente a los procesos de hidrólisis y condensación del MPS, se han comparado los resultados de FTIR-ATR obtenidos, para una disolución de MPS al 1% y una relación etanol/agua (80/20) a pH 4, con la información obtenida en la literatura mediante ¹H RMN para disoluciones preparadas a partir de altos porcentajes en silano, puesto que debido al alto contenido en etanol de la disolución (80/20), los picos correspondientes al acoplamiento entre los protones procedentes del silano solapan con los picos de este disolvente, no haciendo posible seguir dicho proceso.

Salon^{22,24} ha estudiado la velocidad de hidrólisis para el MPS en disolución etanol/agua (80/20) a pH ácido, para una concentración al 10 % de MPS. Bajo estas condiciones determinaron que tan solo el 17% de los grupos metoxi se habían hidrolizado a grupos silanol a las 24 h. Comparando estos resultados con los obtenidos en la Figura 4.66, para el análisis mediante FTIR-ATR de una disolución preparada en las mismas condiciones solo que al 1% en MPS, se observa que a las 24 h todavía están presentes los picos debidos a los grupos

metoxi. Es más, la completa desaparición de estos picos no ocurre hasta los 12 días. Por lo tanto, estos resultados confirman la lenta velocidad de hidrólisis del MPS en disolución etanol/agua para altos contenido en etanol, mostrado por Salon²⁴ para disoluciones al 10%.

Por lo tanto, pequeñas cantidades de etanol en la disolución provocan un ligero aumento en la velocidad de hidrólisis del MPS, favoreciendo la formación de productos de condensación más entrecruzados que los observados a partir de la disolución acuosa. Sin embargo, al aumentar el contenido en etanol de la disolución, se produce disminución de la velocidad de hidrólisis, lo cual se puede deber al carácter hidrofóbico del MPS y a la relativa poca presencia de agua en el medio.

4.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS DE MPS EN BASE ETANOL/AGUA SOBRE ACERO ELECTROZINCADO

La caracterización de las superficies de acero electrozincado y de las películas de MPS formadas sobre ellos a partir de disoluciones etanol/agua, permiten obtener información sobre los procesos involucrados en el desarrollo de estas películas y su relación con los procesos de hidrólisis y condensación que tienen lugar en estas disoluciones; además de aportar información que permita comparar estos resultados con los obtenidos en disoluciones acuosas y poder así comprender la influencia que tiene el empleo de etanol sobre la formación de películas de silano.

4.6.1. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE SILANO MEDIANTE FTIR-RA

Al igual que se hizo en el caso de las disoluciones acuosas, lo primero es comprobar la presencia de la película de MPS sobre la superficie de acero electrozincado mediante espectroscopía infrarroja (FTIR-RA). Para ello, se han silanizado dos superficies de acero electrozincado con las disoluciones de MPS para dos relaciones distintas etanol/agua (20/80 y 80/20) a pH 4. Los espectros correspondientes al análisis superficial de ambas películas se muestran en la Figura 4.74.

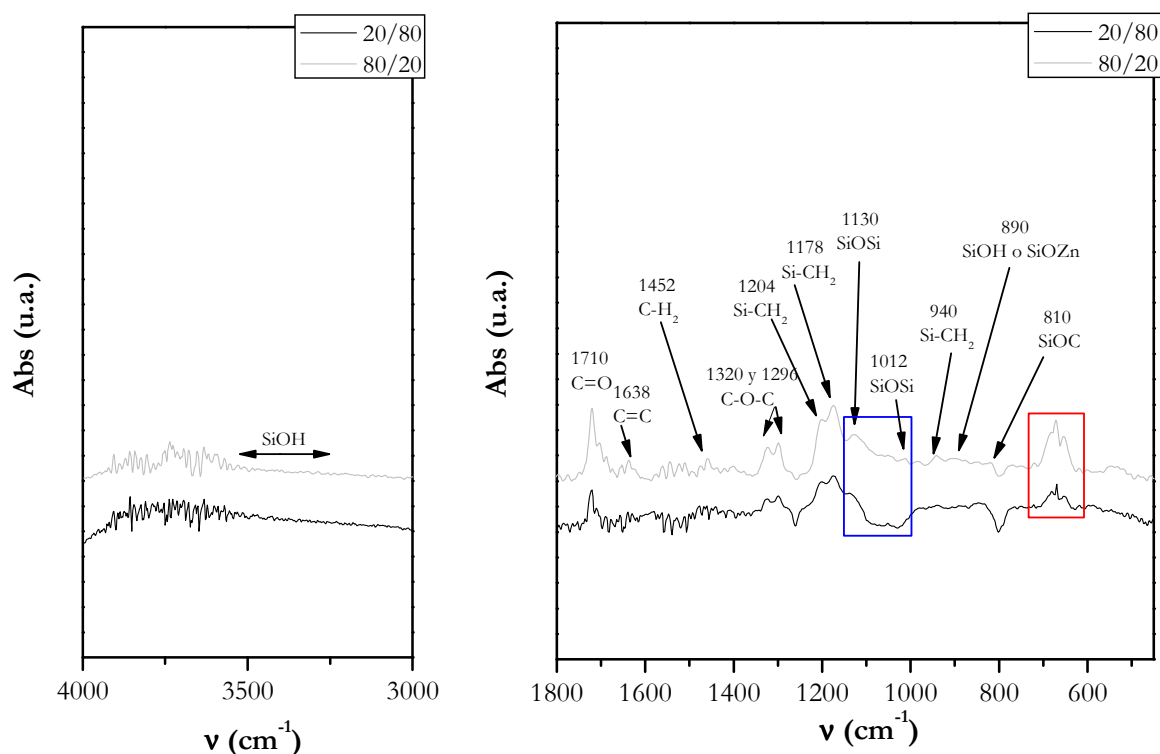


Figura 4.74. Espectro FTIR-RA de una superficie de acero electrozincado recubierta con la disolución de MPS al 1% en etanol/agua a pH 4 para dos relaciones distintas (20/80 y 80/20) y un tiempo de hidrólisis de 6 h

Comparando esta figura con la de la superficie de acero electrozincado sin silano (Figura 4.24), se observan las bandas características de la película de MPS sobre la superficie de acero. Estas bandas han sido previamente asignadas en el apartado 4.2.1 y son especificadas en la Figura 4.74 para facilitar su seguimiento. Como se observa en esta figura, para las dos superficies de acero electrozincado silanizadas a partir de disoluciones con distintas relaciones etanol/agua (20/80 y 80/20), la mayor intensidad de las bandas del espectro corresponde a la película formada a partir de la disolución con más alto contenido en etanol, lo que parece indicar la mayor presencia de silano sobre la superficie. También se observa una mayor intensidad de la región encuadrada en rojo. En cuanto a las bandas debidas a los grupos de condensación, su intensidad es también mayor cuando se trabaja con la disolución de más alto contenido en etanol. Esto puede indicar que la cantidad de silano sobre la superficie es mayor cuanto mayor es el contenido en etanol de la disolución utilizada. Al tener en disolución un menor número de grupos silanol, disminuye la probabilidad de formación de uniones con la superficie metálica. Sin embargo, el que se esté observando una mayor intensidad en el espectro formado a partir de la disolución con menor velocidad de hidrólisis (80/20), donde a partir de los resultados de FTIR-ATR son necesarios 12 días para

observar la completa desaparición de las bandas debidas a grupos metoxi, se encuentra en dos hechos: 1) no es necesario que el silano esté completamente hidrolizado para asegurar una buena unión con la superficie metálica, lo cual ya fue afirmado en investigaciones previas³² y 2) al aumentar el contenido en etanol de la disolución (80/20), la tensión superficial de la misma es menor y por tanto, mejor mojará la superficie, lo que favorece la interacción silano-superficie.

Si por otra parte se realiza una comparación cualitativa de estos espectros y los obtenidos a partir de la disolución acuosa de MPS (Figura 4.25), se observa como la intensidad de las bandas correspondientes a las películas formadas a partir de esta disolución acuosa es mayor que la observada en las películas formadas a partir de las disoluciones con etanol, por lo que en principio, la cantidad de silano sobre la superficie metálica se supone también mayor.

4.6.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE SILANO MEDIANTE MEB

Para intentar determinar si realmente la cantidad de silano sobre las superficies de acero electrozincado depende de la presencia y cantidad de etanol en la disolución, se lleva a cabo el estudio de estas superficies mediante MEB y microanálisis por Rayos-X. Este estudio no va a permitir cuantificar la cantidad de silano presente sobre la superficie, al tratarse de películas no homogéneas, pero sí realizar una estimación. Para ello, se analizaron distintas zonas de la superficie tratada con estas disoluciones silano. Al igual que las muestras tratadas en disoluciones acuosas, las zonas de contraste oscuro se corresponden con la acumulación de grandes cantidades de silano, mientras que en las regiones de contraste más claro el silano se distribuye en forma de monocapas.

La Figura 4.75 muestra, a modo de ejemplo, las micrografías a 200 y 1000 aumentos de superficies de acero electrozincado con un recubrimiento de MPS, a partir de una disolución de silano al 1% en etanol/agua (20/80 y 80/20) a pH 4 y 3 días de hidrólisis. Tras inspeccionar distintas zonas de la superficie, no se han encontrado las grandes manchas oscuras observadas en el caso de los recubrimientos formados a partir de la disolución acuosa de MPS (Figura 4.31), lo que indica que el silano se ha distribuido de una forma más homogénea. Con el fin de confirmar la presencia de silano sobre la superficie, se realizó un análisis composicional de la misma. Los elementos cuantificados, como ya se ha hecho en los

casos anteriores, han sido el silicio y el zinc. El valor medio de porcentaje en peso de Si, en distintas áreas de la superficie formada a partir de la disolución (20/80) (micrografía a), es 1%. En la micrografía c, para una relación etanol/agua (80/20), el porcentaje medio en peso de Si fue ligeramente superior, 2%. Teniendo en cuenta las limitaciones de la técnica, no se pueden establecer diferencias entre ambas superficies en cuanto a cantidad de silano presente sobre las mismas. Sin embargo, la presencia de etanol en estas disoluciones da lugar a recubrimientos más homogéneos donde no se producen las grandes acumulaciones de silano observadas en el caso de los recubrimientos formados desde disoluciones acuosas.

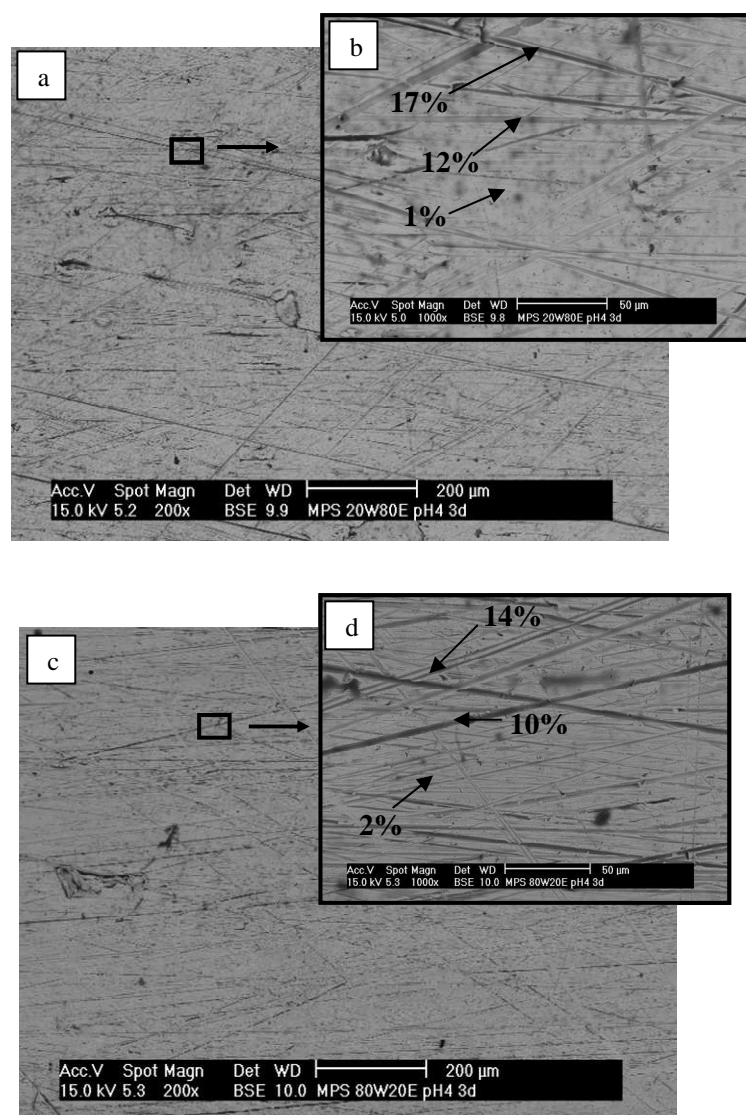


Figura 4.75. Micrografía electrónica de barrido de una superficie de acero electrozincado recubierta con la disolución de MPS al 1% en etanol/agua a pH 4, para una relación 20/80 (a y b) y 80/20 (c y d) y 3 días de hidrólisis

A mayores aumentos, para la disolución 20/80 (Figura 4.75 b) y 80/20 (Figura 4.75 d), se observa una mayor concentración de silano en aquellas zonas de la superficie donde la presencia de defectos e imperfecciones, originadas por el lijado, es mayor. Esto mismo ya se ha observado en el caso de las disoluciones acuosas, debido a que en estas zonas el efecto de la disolución ácida del zinc se ve acentuado, tal y como se comentó en el Apartado 4.2.1. En estas figuras se muestran los valores, tras el análisis composicional sobre estas marcas de lijado, para porcentajes en peso de silicio. Las diferencias encontradas tras el análisis entre altos y bajos contenidos en etanol de las disoluciones, se deben a la falta de homogeneidad del recubrimiento, por lo que dependiendo de la zona analizada, los valores son más o menos parecidos. Sobre superficies silanizadas de acero galvanizado, Puomi⁷⁴ llevó a cabo un estudio mediante MEB, donde igualmente comprobó como las zonas más ricas en silicio se correspondían con zonas de la superficie con una mayor rugosidad, mientras que en las zonas con menor rugosidad solo podían detectarse trazas de silicio, lo que según ellos, indicaba la presencia de una delgada capa de silano que cubría la superficie.

En la Figura 4.75 b), a 1000 aumentos, se observa que la superficie parece estar salpicada de pequeñas acumulaciones de silano en forma de islas. La aparición de estas pequeñas islas está directamente relacionada con el grado de entrecruzamiento del silano en la disolución, así como con la solubilidad de estos productos en la misma, dando lugar a disoluciones más homogéneas, con un menor número y tamaño de aglomerados resultantes de los fenómenos de condensación en disolución.

A partir de un estudio mediante AFM, Turrión⁵⁵ comprobó como el silano se encontraba sobre la superficie de las fibras de vidrio en forma de islas homogéneamente distribuidas. Además, observó como tenían lugar cambios en la morfología del recubrimiento silano cuando estas superficies silanizadas eran introducidas dentro de distintos disolventes; cambios que afectaban a las dimensiones de esas islas y que relacionaron principalmente con un efecto solvofóbico debido a la calidad de los distintos disolventes empleados y a su velocidad de evaporación. Teniendo esto en cuenta, se puede asumir que este efecto solvofóbico afecta, no solo a las películas ya formadas al ser introducidas dentro de un disolvente, sino que el propio disolvente presente en la disolución de silano puede afectar en menor o mayor grado a la formación de la película de silano. De tal forma que, si tal y como afirma Basom⁵³, la calidad y velocidad de evaporación del disolvente, a partir de la cual se prepara un recubrimiento silano, puede afectar a la morfología de esas islas entonces, el empleo de disoluciones con etanol no solo hace que la disolución moje mejor la superficie

electrozincada, sino que favorece que la disolución sea más homogénea, al ser los productos de condensación más solubles en la misma. Esto reduce la formación de importantes aglomerados de condensación en la disolución, evitando la formación de esas grandes acumulaciones de silano, y dando lugar a un recubrimiento más homogéneo. La formación de las pequeñas islas observadas puede ser justificada por el efecto de evaporación del disolvente. Para contenidos en etanol mayores, el número de islas observadas se reduce y su aspecto es más alargado (Figura 4.75 d).

Por tanto, según los resultados obtenidos para las disoluciones acuosas y las disoluciones etanol/agua, se puede afirmar que a partir de las disoluciones acuosas se observa una acumulación de silano a escala macro y microscópica en forma de grandes y pequeñas islas. En presencia de etanol, las acumulaciones a nivel macroscópico tienden a desaparecer, y solo se observan las pequeñas islas, dando lugar a recubrimientos más homogéneos. La homogeneidad de estos recubrimientos parece aumentar con el contenido en etanol. Además, la presencia de etanol en la disolución, favorece la solubilidad de los productos de condensación en la misma, dando lugar a disoluciones más homogéneas, y favoreciendo la formación de recubrimientos que, a escala microscópica, son también más homogéneos, siendo este factor tanto o incluso más determinante que el efecto ejercido por la evaporación y calidad del disolvente.

4.6.3. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL

La presencia de etanol no solo juega un papel importante en las velocidades de hidrólisis y condensación de la disolución de MPS, sino que además, puede influir sobre la energía superficial de las películas formadas a partir de las dos disoluciones silano en etanol/agua, así como en el ángulo de contacto formado por distintos líquidos sobre estas superficies.

En la Figura 4.76 se presentan los valores medios de ángulo de contacto con agua desionizada y diiodometano sobre superficies silanizadas a partir de disoluciones etanol/agua (20/80 y 80/20). Al aumentar el contenido en etanol de la disolución, se produce un aumento del ángulo de contacto con agua y una disminución del ángulo formado por el diiodometano.

Las diferencias observadas entre el recubrimiento formado a partir de la disolución acuosa (Figura 4.42) y la disolución etanol/agua (20/80) (Figura 4.76), ambas para concentraciones del 1%, no son importantes.

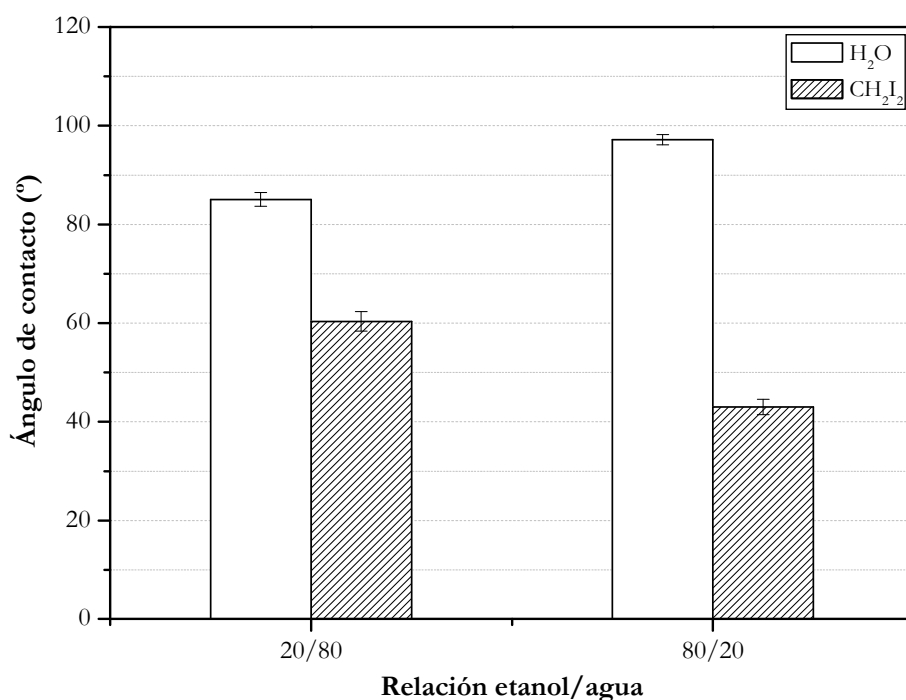


Figura 4.76. Valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de disoluciones con distinta relación etanol/agua (20/80 y 80/20) para 3 h de hidrólisis

No parece que la presencia de pequeñas cantidades de etanol tenga una gran influencia sobre la capacidad de estos dos líquidos para mojar cada una de las superficies. Sin embargo, para altos contenidos en etanol el carácter hidrofóbico de la película aumenta, como queda confirmado por el aumento del ángulo de contacto del agua, próximo a 100° . La disminución del ángulo formado por el diiodometano está indicando el mayor carácter dispersivo de la película formada a partir de la disolución 80/20.

Al comparar los valores de energía superficial para estos dos mismos recubrimientos (Figura 4.77) se observa una mayor energía superficial en el recubrimiento formado a partir de la disolución con menor contenido en etanol, debido al mayor carácter dispersivo de la misma. Además, se ha encontrado una gran similitud en los valores de las componentes de la energía superficial entre el recubrimiento formado a partir de la disolución acuosa al 1% en silano y el formado a partir de la disolución etanol/agua 20/80. En ambos casos, se trata de recubrimientos con un alto carácter dispersivo y una pequeña contribución por parte de la

componente polar, aunque en el caso del recubrimiento formado a partir de la disolución acuosa la energía superficial es ligeramente inferior.

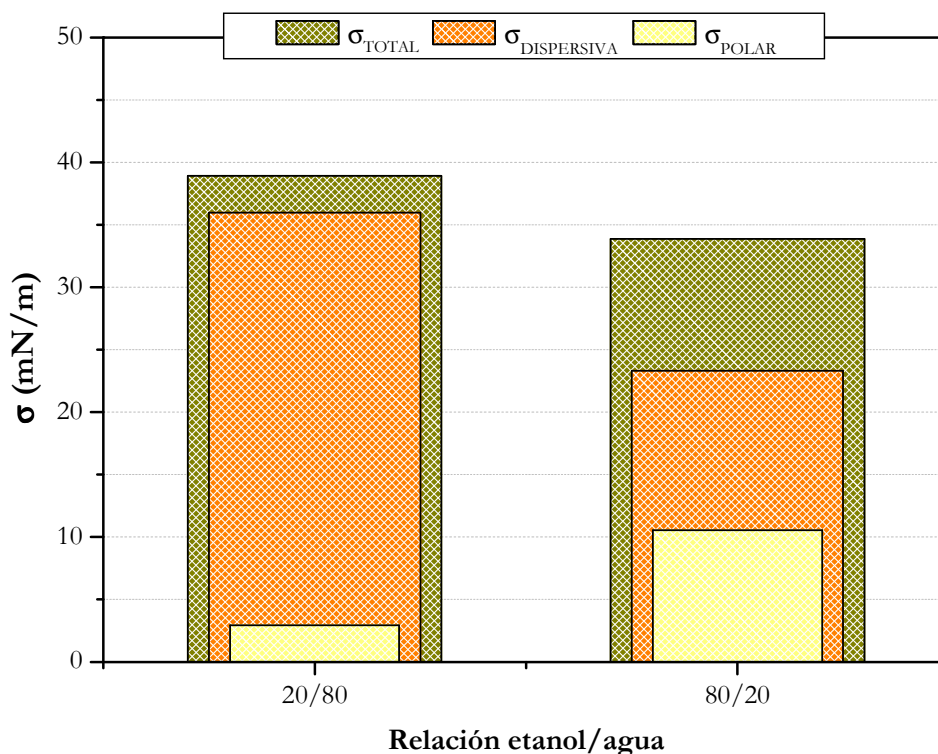


Figura 4.77. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de una disolución de MPS al 1% en etanol/agua a pH 4 (20/80 y 80/20) para 3 h de hidrólisis

Los valores de energía superficial obtenidos sobre estos recubrimientos etanol/agua (80/20) son similares a los presentados por Puomi⁷⁴ sobre acero galvanizado tratado con una disolución de etanol/agua (70/30) a pH 4.8 a partir de un bis-silano, (de 32 mN/m). También se encontraron grandes coincidencias en el alto carácter dispersivo de estas superficies (de 31 mN/m), y la prácticamente nula contribución de la componente polar (de 1.4 mN/m).

Debido a la similitud entre la disolución acuosa de silano y la disolución (20/80), y que las mayores diferencias se han observado para la disolución (80/20), se ha llevado a cabo el estudio de esta última para distintos tiempos de hidrólisis, con el objetivo de poder determinar cómo afecta el mayor entrecruzamiento de la disolución de silano al ángulo de contacto formado por el agua y el diiodometano (Figura 4.78) y a la energía superficial de esos recubrimientos (Figura 4.79). Así, se observa como al aumentar el tiempo de hidrólisis tiene lugar la disminución del ángulo de contacto formado por el agua desionizada con respecto a lo observado para 3 h, por lo que el carácter hidrofóbico de la superficie disminuye a medida

que aumenta el tiempo. También se observa un ligero aumento del ángulo formado por el diiodometano (Figura 4.78).

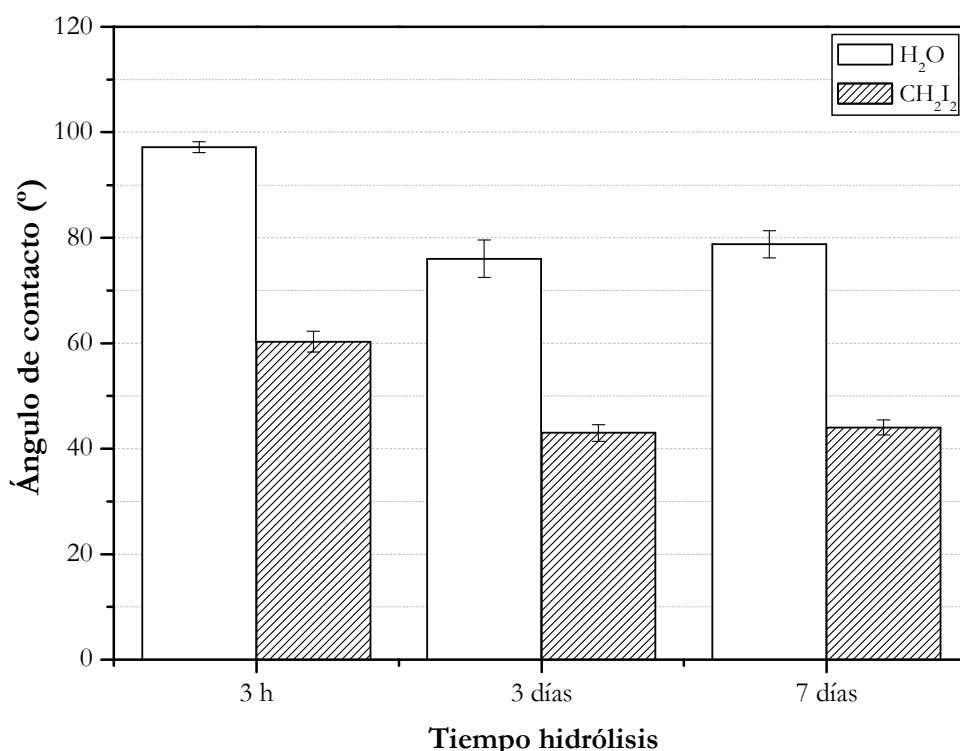


Figura 4.78. Valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de una disolución de MPS al 1% en etanol/agua (80/20) a pH 4 para distintos tiempos de hidrólisis

La principal diferencia con las superficies silanizadas a partir de la disolución acuosa y las superficies sin silanizar se encuentra en los valores de ángulo de contacto formado por el diiodometano, que son considerablemente inferiores, lo que coincide con los valores de energía superficial obtenidos para estas disoluciones (80/20), cuya contribución de la componente dispersiva es inferior.

Para determinar el efecto de esta disolución (80/20) sobre la energía superficial de las películas de silano formadas, se estudia cómo varía la energía superficial de los recubrimientos preparados a partir de esta disolución para distintos tiempos de hidrólisis (Figura 4.79). Se observa que para 3 h y 3 días de hidrólisis, los valores de la energía superficial son muy similares, mientras que para tiempos de hidrólisis superiores (7 días), se produce una importante disminución de la energía total, debida a una disminución de la componente dispersiva. La componente polar permanece prácticamente igual con el tiempo.

Comparando estos resultados con los obtenidos en la Figura 4.78, se observa como para 7 días de hidrólisis los valores de energía superficial están en concordancia con lo

observado a partir de los valores de ángulo de contacto, puesto que la disminución del ángulo formado por el agua y el ligero aumento observado en el ángulo formado por el diiodometano, se ven justificados por la disminución de la componente dispersiva de la energía superficial. Esto mismo no coincide con lo observado para 3 días de hidrólisis, aunque como ya se ha comentado en otras ocasiones, la explicación se puede encontrar en la baja reproducibilidad de las medidas de ángulo de contacto cuando se trabaja con superficie con pequeñas heterogeneidades.

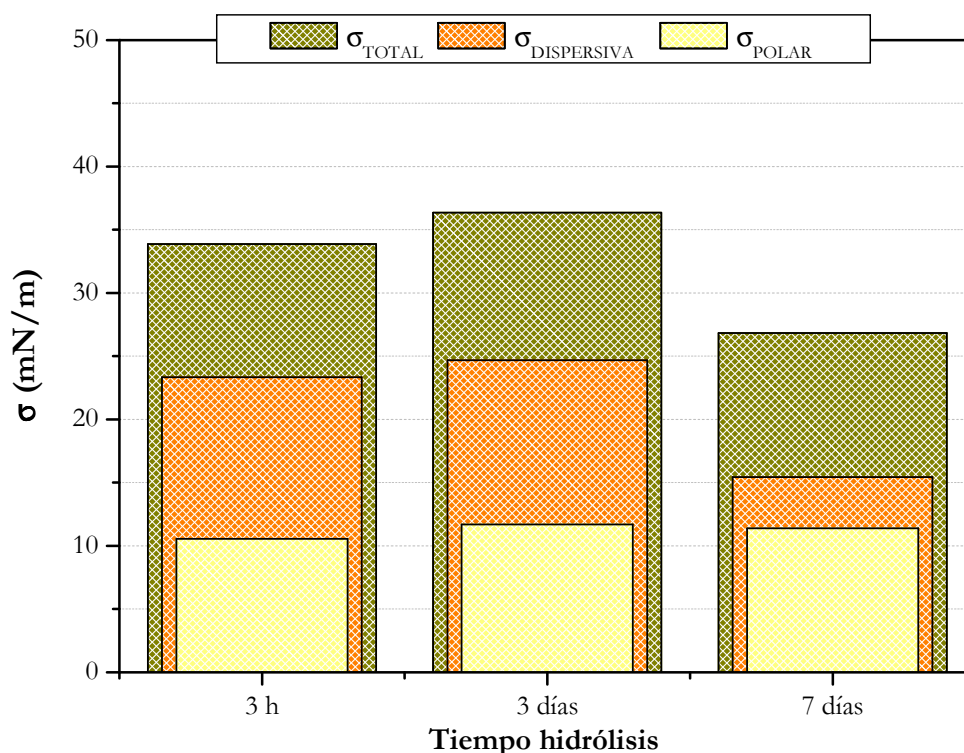


Figura 4.79. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de una disolución al 1% de MPS en etanol/agua (80/20) y distintos tiempos de hidrólisis (3 h, 3 días y 7 días)

Si además, se comparan estos resultados con los obtenidos para la disolución acuosa al 1% en silano (Figura 4.43), no se observan grandes diferencias en cuanto a los valores de energía superficial, pero sí en la contribución de las componentes dispersiva y polar a ésta. Así, se comprueba cómo el valor de la componente polar en los recubrimientos formados a partir de la disolución etanol/agua es ligeramente superior a lo observado en los recubrimientos preparados a partir de la disolución acuosa. En el caso de la componente dispersiva se observan valores inferiores para los recubrimientos preparados a partir de la disolución etanol/agua. La explicación puede encontrarse en las diferencias de espesor y orientación de las funcionalidades orgánicas del silano entre un tipo de recubrimiento u otro,

que hacen que la contribución por parte de funcionalidades como C=C o SiOSi (con carácter dispersivo) y O=C-O o SiOH (con carácter polar), tengan mayor o menor relevancia sobre la energía superficial.

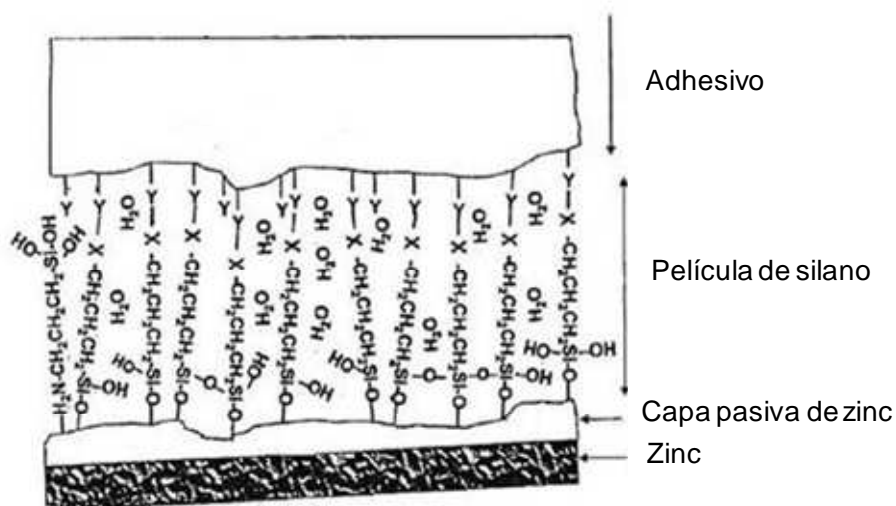


Figura 4.80. Esquema de la estructura de una película de silano situada sobre una superficie de acero electrozincado y el adhesivo¹

En la Figura 4.80 se observa la interfase formada por la película de silano entre la superficie metálica y el adhesivo. La película de silano está unida a esta superficie a través de los grupos silanol, mientras que las cadenas de silano están orientadas perpendiculares con la superficie, con la funcionalidad orgánica hacia el adhesivo para favorecer la unión con éste. Si estas cadenas cambian la orientación, es decir, dejan de estar perpendiculares a la superficie para presentar una cierta inclinación, la unión entre el silano y el adhesivo estará más impedida, lo que dará como resultado una disminución de la resistencia de la unión adhesiva. Pero esto no solo afecta a las propiedades mecánicas de la unión, sino que también tiene un efecto en la energía superficial. Así, si los grupos C=C de las cadenas de silano dejan de estar orientados hacia el adhesivo, dando lugar a una disminución de la componente dispersiva y a un aumento de la componente polar como consecuencia de la mayor contribución aportada por los grupos O=C-O.

Kahn⁷⁵ llevó a cabo un estudio según el cual, dependiendo del silano aplicado sobre una misma superficie, obtenía orientaciones perpendiculares de las moléculas de silano o alineaciones paralelas a la superficie. Por otro lado, Plueddeman⁴³ atribuyó los cambios en la energía superficial de superficies de vidrio silanizadas a los fenómenos de condensación entre grupos silanol, que dan lugar a cambios en la orientación de los grupos orgánicos de las cadenas de silano.

Si tal y como se ha observado en el análisis de las superficies mediante infrarrojo, el entrecruzamiento entre los grupos silanol es alto para las condiciones de curado establecidas, y al aumentar el tiempo de hidrólisis y, por tanto, la condensación entre grupos silanol en la propia disolución, la mayor presencia de especies condensadas está dificultando aún más la orientación de los C=C hacia la posición más favorable para su unión con el adhesivo. Si esto es así, tal y como se observa en la Figura 4.79, al aumentar el tiempo de hidrólisis (7 días) se produce una disminución de la energía superficial como consecuencia de una disminución de la componente dispersiva.

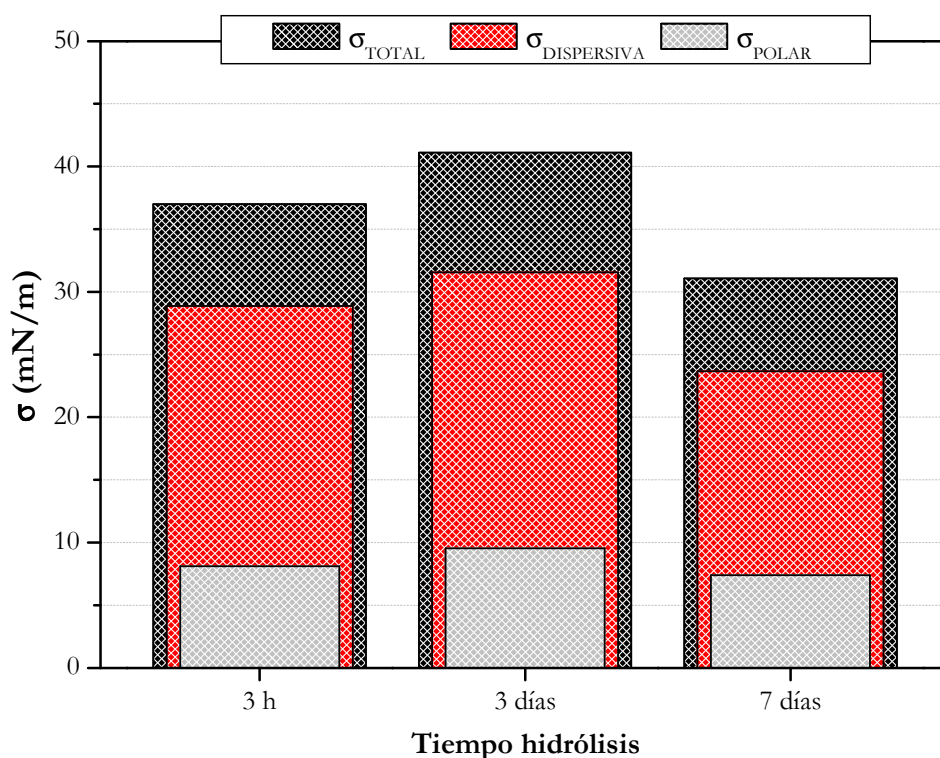


Figura 4.81. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de una disolución de MPS al 0.2% en etanol/agua a pH 4 (80/20) y distintos tiempos de hidrólisis (3 h, 3 días y 7 días)

Para ver si el entrecruzamiento entre grupos silanol es lo suficientemente importante como para cambiar la orientación de las cadenas de silano sobre la superficie, se ha llevado a cabo el estudio de la energía superficial sobre recubrimientos preparados a partir de disoluciones etanol/agua (80/20) con una concentración de silano inferior (0.2%). En la Figura 4.81 se pueden ver los valores de energía superficial, así como los de componente polar y dispersiva, obtenidos sobre este tipo de recubrimientos. Se observan valores de energía superficial superiores a los obtenidos a partir de la disolución al 1% como consecuencia principalmente de mayores valores en la componente dispersiva. Al trabajar con

recubrimientos con porcentajes en silano inferiores, el número de grupos silanol presentes en la disolución es menor, por lo que el grado de condensación también lo es y en consecuencia, el efecto sobre la orientación de las cadenas de silano es menor, lo que hace que la disminución de la componente dispersiva sea también menor. Este mismo efecto ha sido observado también en los recubrimientos preparados a partir de disoluciones acuosas (Figura 4.43), donde se observa cómo al aumentar el tiempo de hidrólisis de la disolución se produce una disminución de la energía superficial en los recubrimientos estudiados, debida a una disminución de la componente dispersiva, como consecuencia del mayor entrecruzamiento que se produce en la disolución.

Los valores de ángulo de contacto con los adhesivos 243 y 638 sobre superficies silanizadas con las disoluciones etanol/agua de MPS se muestran en la Figura 4.82.

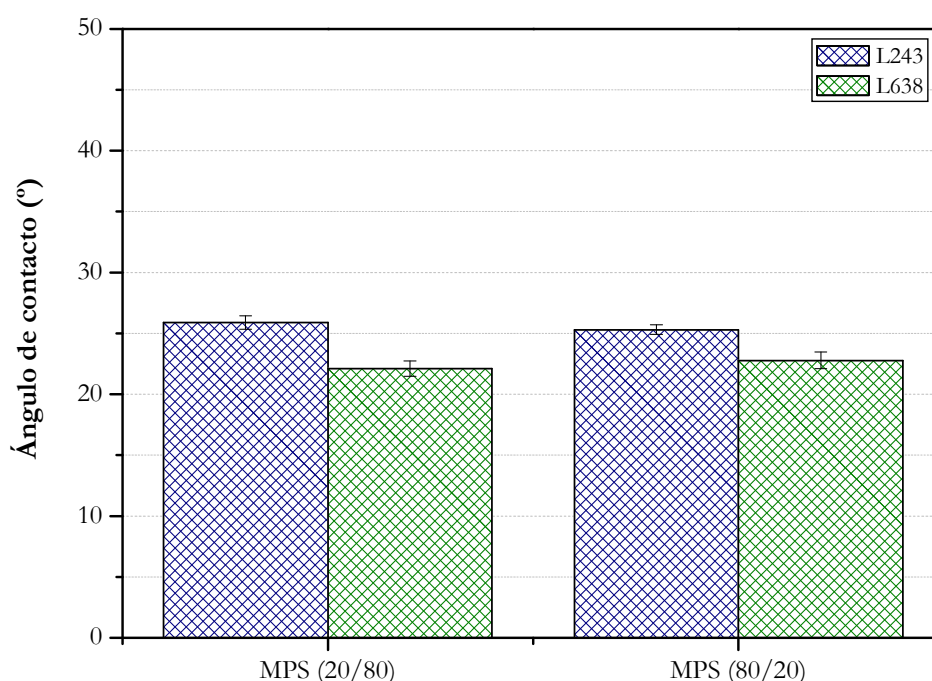


Figura 4.82. Valores de ángulo de contacto obtenidos con los adhesivos anaeróbicos Loctite 638 (L638) y Loctite 243 (L243) sobre superficies silanizadas con las disoluciones de MPS al 1% en etanol/agua (20/80 y 80/20)

Se observa, al igual que en el caso de los recubrimientos preparados a partir de disoluciones acuosas, que la presencia de una película de silano sobre la superficie de acero electrozincado mejora considerablemente la mojabilidad con los adhesivos anaeróbicos empleados, con respecto a lo observado para estas mismas superficies pero sin silanizar (Figura 4.44). Los valores de ángulo obtenidos son muy similares a los observados para los recubrimientos preparados a partir de disoluciones acuosas, lo que permite afirmar que la

capacidad de mojado del adhesivo a estas superficies no el factor clave que da lugar a una adecuada promoción de la adhesión, siendo mucho más determinante la orientación de los grupos C=C con respecto al adhesivo.

4.6.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

Con el objetivo de evaluar la influencia de etanol en el comportamiento frente a corrosión electroquímica de las películas de silano desarrolladas a partir de disoluciones etanol/agua (80/20), se han obtenido las curvas de polarización correspondientes a los recubrimientos formados a partir de disoluciones con distintos porcentajes de silano (0.2 y 1%) y distintos tiempos de hidrólisis (3 y 7 días).

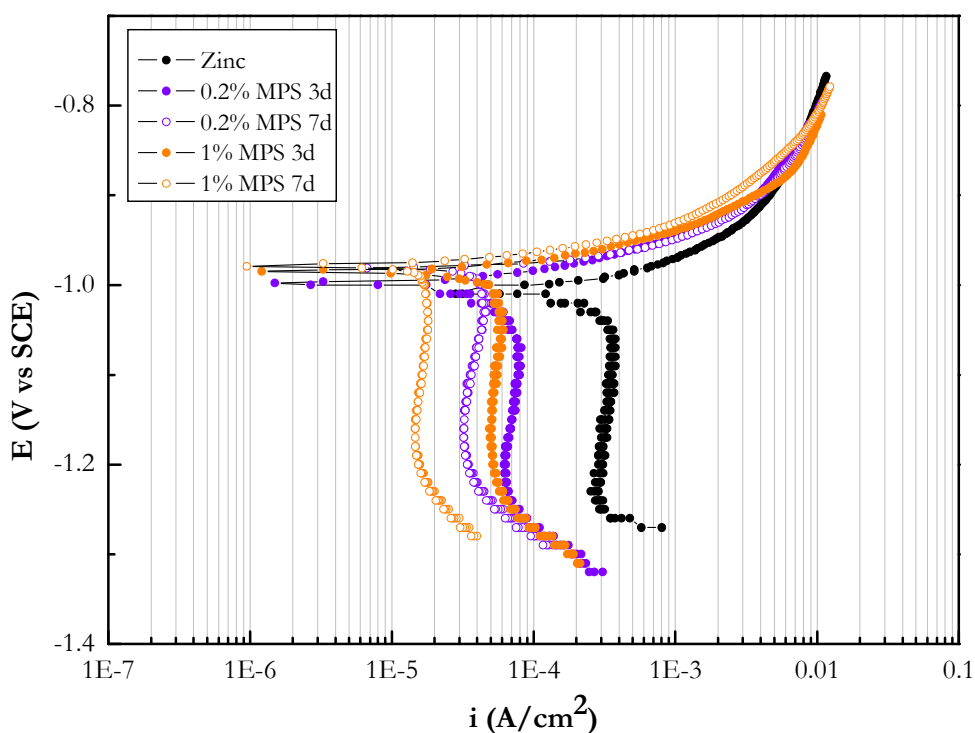


Figura 4.83. Curva de polarización de superficies electrozincadas recubiertas con la disolución de MPS en etanol/agua (80/20) para diferentes concentraciones de MPS (0.2 y 1 %) y distintos tiempos de hidrólisis (3 y 7 días)

Estas curvas se observan en la Figura 4.83 y los resultados correspondientes al E_{corr} y la i_{corr} son resumidos en la Tabla 4.8. Se observa como al aumentar el tiempo de hidrólisis y la concentración de silano, tiene lugar una mayor reducción de la i_{corr} como consecuencia posiblemente del mayor entrecruzamiento de la película y de la mayor cantidad de silano sobre la misma, lo que dificulta el acceso de O_2 al metal³², inhibiendo el proceso catódico.

No se observan diferencias importantes en los valores de E_{corr} ni en las densidades de corriente anódica con respecto a los valores obtenidos para la superficie sin silanizar (Tabla 4.5) y la silanizada a partir de una disolución acuosa (Tabla 4.6). Sin embargo, en el caso de la rama catódica, la reducción de la densidad de corriente es mayor en el caso de los recubrimientos preparados a partir de las disoluciones etanol/agua, lo cual es debido, probablemente, a una distribución más homogénea del silano sobre la superficie.

Tabla 4.8. Parámetros de corrosión en NaCl 0.6 M del acero electrozincado silanizado con la disolución de MPS en etanol/agua

	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0.2 % MPS e/w 3 días	-1095	79
0.2 % MPS e/w 7 días	-1092	37
1 % MPS e/w 3 días	-1084	56
1 % MPS e/w 7 días	-1065	17

4.7. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNIONES ADHESIVA MEDIANTE ENSAYOS MECÁNICOS

Para caracterizar la resistencia mecánica de las uniones adhesivas a partir de adherentes electrozincados con recubrimientos silano preparados desde disoluciones etanol/agua, se han comparado los resultados obtenidos para dos relaciones distintas (80/20 y 20/80), tal y como se puede observar en la Figura 4.84. Además, estos resultados serán comparados con los obtenidos a partir de una disolución etanol/agua a pH 4 (80/20) al 0.2% en MPS (Figura 4.84).

A pesar de las similitudes observadas en los valores de energía superficial entre los recubrimientos preparados a partir de la disolución acuosa a pH 4 (Figura 4.50) y la disolución etanol/agua a pH 4 (20/80) (Figura 4.84), en ambos casos para porcentajes en volumen de silano del 1%, los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos son muy diferentes. Se observa como para 30 min de hidrólisis la resistencia de las uniones adhesivas es muy similar para ambas relaciones etanol/agua, pero al aumentar el tiempo de hidrólisis, la resistencia de las uniones preparadas a partir de la disolución 20/80 se mantiene prácticamente igual en el

tiempo, mientras que en el caso de las disoluciones acuosas, el aumento de la resistencia fue muy importante. Contenidos mayores en etanol (80/20), dan valores de resistencia a cizalla inferiores, excepto para 7 días de hidrólisis donde se observa un ligero aumento.

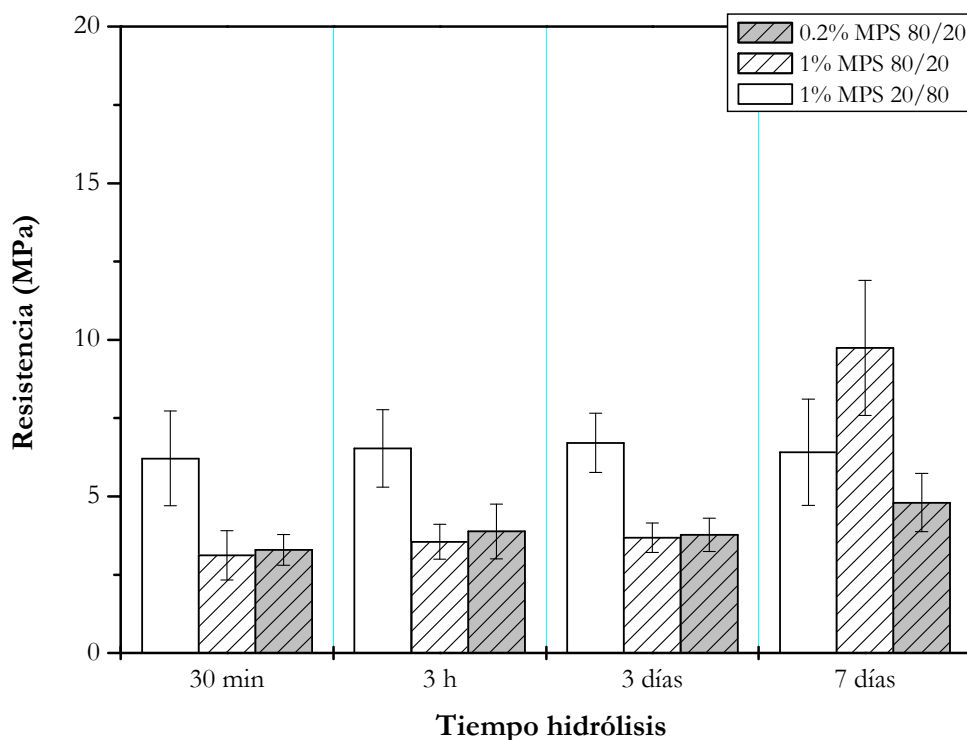


Figura 4.84. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683 sobre adherentes electrozincados con recubrimientos preparados a partir de la disolución al MPS 1 % en vol. en etanol/agua desionizada a pH 4 para relaciones (80/20 y 20/80) y para disoluciones al 0.2% en MPS y una relación (80/20) para distintos tiempos de hidrólisis^c

En la Figura 4.85 se puede ver como las uniones han roto de manera adhesiva, es decir, lo que ha fallado no ha sido el propio adhesivo, como es conveniente que ocurra, sino la interfase silano-adhesivo y/o silano-superficie metálica.

Estos resultados hacen pensar que para obtener una buena resistencia a adhesión no solo es necesario tener un número alto de grupos silanol en la disolución (hecho que a quedado comprobado en ambas disoluciones, tanto en la acuosa como en la disolución etanol/agua (20/80)), sino que además es necesario tener una adecuada orientación de las cadenas de silano. Esta orientación debe ser tal, que favorezca la formación del mayor número de puentes de hidrógeno entre el silano y la superficie metálica. Así pues,

^c Los ensayos a tracción pura se hicieron, en la mayoría de los casos, sin éxito porque la resistencia de la unión era prácticamente nula, inferior a lo que el equipo era capaz de detectar, por lo que no se han incluido los datos correspondientes a estos ensayos.

dependiendo del grado de alineación de las cadenas de silano con la superficie metálica se favorecerá la formación de un mayor número de uniones SiOZn o se dificultará.

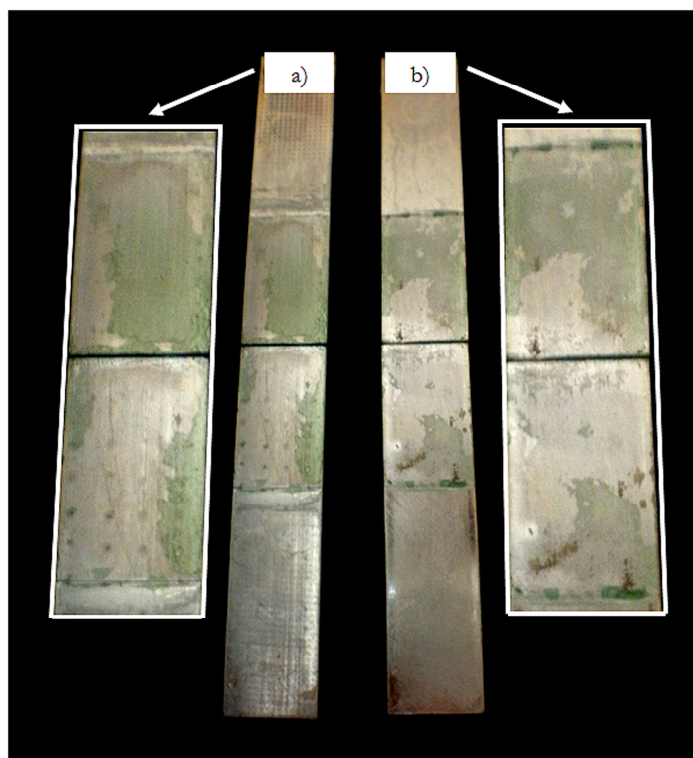


Figura 4.85. Imagen de la superficie de adhesión de uniones adhesivas ensayadas a cizalla por tracción sobre adherentes de acero electrozincado recubiertos con disoluciones de MPS en etanol/agua: a) 20/80 y b) 80/20 hidrolizadas durante 3 h

Los posibles cambios en la orientación de las cadenas de silano se justifican con el análisis de la energía superficial, donde se comprobó como la presencia de etanol en la disolución de silano daba lugar a películas con un mayor carácter polar una menor energía superficial que los obtenidos a partir de disoluciones acuosas, siendo debida la disminución de la energía superficial a una disminución de la componente dispersiva, lo cual, como ya se explicó, se debía a cambios en la orientación de las cadenas. Por otro lado, se ha planteado la necesidad de tener un alto número de uniones entre el silano y la superficie metálica, lo que a su vez, depende del grado de alineación de las cadenas con la superficie. De tal forma que si en la disolución etanol/agua (20/80), que está completamente hidrolizada a partir de los 26 min, el número de puentes de hidrógeno entre los grupos silanol y los ZnOH de la superficie metálica no es alto, al condensar en la estufa el número de uniones SiOZn y SiOSi será pequeño, dando lugar a películas con una interfase silano-superficie metálica débil, que no proporcionan una adecuada resistencia mecánica a la unión adhesiva. La menor cantidad de silano sobre la superficie electrozincada, a partir de disoluciones con etanol, quedó

contrastado tras los análisis superficiales mediante infrarrojo (FTIR-RA) y MEB. Por los resultados obtenidos mediante los ensayos mecánicos de las uniones adhesivas, comparándolos con los obtenidos para las disoluciones acuosas de MPS también al 1%, se observa como el empleo de disoluciones silano con etanol hace disminuir considerablemente la resistencia mecánica de estas uniones, lo cual parece estar causado por el cambio de orientación de las cadenas de silano en presencia de etanol.

A partir de la disolución 80/20, los estudios superficiales mediante FTIR-RA y SEM, muestran un ligero aumento en la cantidad de silano sobre la superficie, aunque no es lo suficientemente importante como para determinar si en realidad hay una mayor cantidad de silano. Pero estas superficies tienen una menor energía superficial que los recubrimientos preparados a partir de disoluciones 20/80, debido a la disminución de la componente dispersiva. Tal y como se explicó anteriormente, esta disminución de la componente dispersiva se debe a cambios en la orientación de las cadenas de silano, que muy posiblemente se estén alineando paralelas a la superficie metálica, lo que justifica la peor respuesta a cizalla de las uniones preparadas a partir de disoluciones con altos contenidos en etanol. A partir de estos resultados, se puede concluir que al aumentar la cantidad de etanol en la disolución, la alineación de las cadenas de silano con la superficie es mayor.

4.8. CONCLUSIONES

1. Disoluciones acuosas de MPS

- La FTIR-ATR permite establecer, de forma rápida y sencilla, una aproximación de los tiempos de hidrólisis necesarios para que comience a producirse la hidrólisis de los grupos alcoxilano en función de pH, para disoluciones acuosas de silano muy diluidas, como la de MPS al 1%.

- La ^1H RMN permite llevar a cabo un estudio mucho más detallado de los procesos de hidrólisis, fijando en 150 min el tiempo al cual tiene lugar la completa desaparición de grupos alcoxi para la disolución de MPS a pH 4, y en 7 días si la disolución es a pH 6. Además, permite observar los distintos intermedios de hidrólisis que se forman y como el paso de moléculas con un solo grupo alcoxi sin hidrolizar a moléculas con todos los grupos alcoxi hidrolizados ocurre a velocidades mucho mayores que la formación del resto de intermedios, mientras que la pérdida del primero de los grupos alcoxi ocurre a velocidades relativamente lentas.

- Al disminuir la temperatura de almacenamiento de la disolución de silano desde 25 a 5 °C aumenta la estabilidad de la disolución con el tiempo, produciéndose una disminución de las velocidades de hidrólisis y condensación. Así, los tiempos a los cuales se observa la completa desaparición de grupos alcoxi pasan de 150 min (a 25 °C) a 24 h (5 °C) para la disolución a pH 4. De esta forma se puede aumentar el tiempo durante el cual una misma disolución pueda ser utilizada, sin afectar a su comportamiento como promotor de la adhesión.

- A partir de FTIR-RA se confirma la presencia de la película de MPS sobre la superficie de acero electrozincado. Aumentos en el tiempo de hidrólisis o almacenamiento de la disolución de silano a partir de la cual se forma el recubrimiento, dan lugar a películas más entrecruzadas, con un mayor grado de condensación.

- Las superficies de acero electrozincado en contacto con disoluciones de silano a pH 4 favorecen los procesos de disolución ácida del zinc, dando lugar a un aumento del pH en la zona más próxima a la superficie metálica, favoreciendo los fenómenos de condensación en la película de silano y con la superficie.

- El análisis por MEB revela que la formación de recubrimientos, a partir de disoluciones acuosas de MPS, da lugar a la formación de una delgada película de silano a lo largo de toda la superficie y a la acumulación de grandes cantidades de silano sobre determinadas zonas de la misma, que en muchos casos se ha observado que coinciden con la mayor presencia de defectos de la superficie, como pueden ser marcas de lijado, imperfecciones producidas durante la electrodeposición del zinc, etc. Además, se confirma que la cantidad de silano presente sobre la superficie es mayor a partir de las disoluciones a pH 6.

- La presencia de la película de MPS sobre la superficie electrozincada da lugar a superficies con una mayor energía superficial, caracterizada por un alto carácter dispersivo y una baja contribución polar, al contrario de lo observado para estas mismas superficies sin silanizar.

- El estudio del comportamiento frente a corrosión revela que aumentos en el porcentaje en silano, y principalmente, del tiempo de hidrólisis o almacenamiento de la disolución a partir de la cual se forma el recubrimiento, hacen disminuir la i_{corr} por reducción de la densidad de corriente catódica. La forma de las curvas indica un control por difusión.

- El empleo de recubrimientos silano preparados a partir de disoluciones acuosas de MPS a pH 4 ofrece una adecuada respuesta como promotores de la adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos, muy superior a la ofrecida por los recubrimientos de acero electrozincado con y sin pasivado con cromo, cuando estas uniones no son expuestas bajo condiciones de alta temperatura y humedad.

- Los porcentajes en MPS óptimos para la preparación de recubrimientos a partir de disoluciones acuosas de este silano a pH 4 varían entre 0.2-1%. Porcentajes en MPS por debajo o por encima del 1% dan lugar a recubrimientos que proporcionan valores de resistencia a cizalla, de las uniones adhesivas, inferiores.

- Los tiempos de hidrólisis óptimos para la utilización de las disoluciones acuosas de MPS al 1% y pH 4 varían entre los 60 min y los 30 días. Para tiempos inferiores y superiores se observa una disminución de la resistencia en uniones adhesivas aunque los valores obtenidos son comparables a los proporcionados por superficies con cromo.

- El empleo de recubrimientos silano preparados a partir de disoluciones acuosas de MPS a pH 4 proporciona superficies de rotura altamente cohesivas, a diferencia de lo

observado para estas mismas disoluciones a pH 6 y para adherentes electrozincados sin silanizar.

- Las uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes de acero electrozincado silanizados con la disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4, no ofrecen una buena respuesta a adhesión tras su exposición en ambientes con una temperatura y humedad altas (50 °C y 95% HR), como consecuencia de la hidrólisis de las uniones siloxano.

2. Disoluciones etanol/agua de MPS

- Pequeñas cantidades de etanol en la disolución a pH 4 (20/80) provocan un ligero aumento en la velocidad de hidrólisis del MPS, con respecto a lo observado para la disolución acuosa, pasando de 150 a 26 min. Sin embargo, la presencia de grandes cantidades de etanol (80/20) en la disolución da lugar a una importante disminución de la velocidad de hidrólisis.

- El análisis superficial mediante infrarrojo confirma la presencia de MPS sobre la superficie a partir de las disoluciones con etanol, dando lugar a recubrimientos más homogéneos.

- Los recubrimientos preparados a partir de disoluciones con bajo contenido en etanol (20/80) tienen valores de energía superficial total y contribuciones polares y dispersivas similares a los observados a partir de las disoluciones acuosas. Sin embargo, aumentos en el contenido en etanol (80/20) dan lugar a superficies con valores de energía superficial total similares, pero menor carácter dispersivo y una mayor contribución polar.

- En el empleo de recubrimientos silano preparados a partir de disoluciones etanol/agua de MPS a pH 4 se observa una mala respuesta de estos como promotores de la adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos, muy inferior a la ofrecida por los recubrimientos preparados a partir de disoluciones acuosas y ligeramente inferior a la observada sobre adherentes de acero electrozincado con un pasivado con cromo. Las superficies de rotura de uniones adhesivas preparadas a partir de estas disoluciones son altamente adhesivas.

4.9. REFERENCIAS

- ¹ J.P. Matinlinna, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium. *Dental Materials* **23** (2007) 1173-1180
- ² J.P. Matinlinna, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. The effect of three silane coupling agents and their blends with a cross-linker silane on bonding a bis-GMA resin to silicized titanium (a novel silane system). *Journal of Dentistry* **24** (2006) 740-746
- ³ J.P. Matinlinna, T. Heikkinen, M. Özcan, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. *Dental Materials* **22** (2006) 824-831
- ⁴ J.P. Matinlinna, M. Özcan, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. The effect of a 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and vinyltriisopropoxysilane blends and tris(3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurate on the shear bond strength of composite resin to titanium metal. *Dental Materials* **20** (2004) 804-813
- ⁵ M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson. Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. *Progress in Organic Coatings* **57** (2006) 307-313
- ⁶ C. Fotea, C. D'Silva. The use of silane reagents as primers to enhance the adhesion of chromium tanned heavy-duty leather (Salz leather). *International Journal of Adhesion and Adhesives* **24** (2004) 1-7
- ⁷ P.R. Underhill, D.L. DuQuesnay. The role of corrosion/oxidation in the failure of aluminium adhesive joints under hot, wet conditions. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **26** (2006) 88-93
- ⁸ M.L. Abel, A.N.N. Adams, A.J. Kinloch, S.L. Shaw, J.F. Watts. The effects of surface pretreatment on the cyclic-fatigue characteristics of bonded aluminium-alloy joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **26** (2006) 50-61
- ⁹ C. Xu, K. Ramani, G. Kumar. Thermoplastic adhesive bonding of galvanized steel to polypropylene composite and its durability. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **22** (2002) 187-195

- ¹⁰ M.A. Aboudzadeh, S.M. Mirabedini, M. Atai. Effect of silane-based treatment on the adhesion strength of acrylic lacquers on the PP surfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **27** (2007) 519-526
- ¹¹ J.P. Matinlinna, L.V.J. Lassila, I. Kangasniemi, P.K. Vallittu. Isocyanato- and methacryloxysilanes promote Bis-GMA adhesion to titanium. *Journal of Dental Research* **84** (2005) 360-364.
- ¹² W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi. Corrosion Protection properties of organofunctional silanes. An overview. *Tsinghua Science and Technology* **10** (2005) 639-664
- ¹³ D.E. Leyden, J.B. Atwater. Hydrolysis and condensation of alkoxysilanes investigated by internal reflection FTIR spectroscopy. *Journal Adhesion Science and Technology* **5** (1991) 815-829.
- ¹⁴ J.P. Matinlinna, J.E. Dahl, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. The effect of trialkoxisilane coupling agent coatings on E-glass fibers on the flexural properties of fiber-reinforced composites. *Silanes and Other Coupling Agents*. K.L. Mittal (Ed.). VSP/Brill. Leiden **4** (2007) 83-97
- ¹⁵ M. Abel, R. Joannic, M. Fayos, E. Lafontaine, S.J. Shaw, J.F. Watts. Effect of solvent nature on the interaction of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on oxidised aluminium surface: A study by solution chemistry and surface analysis. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **26** (2006) 16-27
- ¹⁶ L. Delattre, C. Dupuy, F. Babonneau. Characterization of the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2** (1994) 185-188
- ¹⁷ S.A. Torry, A. Campbell, A.V. Cunliffe, D.A. Tod. Kinetic analysis of organosilane hydrolysis and condensation. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **26** (2006) 40-49
- ¹⁸ S. Savard, L.P. Blanchard, J. Leonard. Hidrolysis and condensation of silanes in aqueous solutions. *Polymer Composites* **5** (1984) 242-249
- ¹⁹ F. Beari, M. Brand, P. Jenkner, R. Lehnert, H.J. Metternich, J. Mopnkiewicz, H.W. Siesler. Organofunctional alkoxysilanes indilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability. *Journal of Organometallic Chemistry* **625** (2001) 208-216
- ²⁰ N. Nishiyama, K. Horie. Hydrolysis and Condensation mechanisms of a silane coupling agent studied by ¹³C and ²⁹Si NMR. *Journal of Applied Polymer Science* **34** (1987) 1619-1630

- ²¹ N. Nishiyama, K. Horie, T. Asakura. Condensation behaviour of a silane coupling agent in the presence of colloidal sílica studied by ²⁹Si and ¹³C NMR. *Journal Colloid and Interface Science* **124** (1) (1988) 14-21
- ²² M.C.B. Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Gandini. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. *Journal of Colloid and Interface Science* **289** (2005) 249-261
- ²³ M.C.B. Salon, G. Gerbaud, M. Abdelmouleh, C. Bruzzese, S. Boufi, M.N. Belgacem. Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry* **45** (6) (2007) 473-483
- ²⁴ M.C.B. Salon, P. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **312** (2008) 83-91
- ²⁵ E. Prestch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Ed. Masson. Barcelona (2005)
- ²⁶ L.J. Bellamy. *The infra-red spectra of complex molecules*. Methuen & CO. Inc. London 1954.
- ²⁷ D.R. Anderson. *Infra-red, Raman an Ultraviolet spectroscopy*. A.L. Smith (Ed). Wiley Interscience. New York (1974)
- ²⁸ M. Abdelmouleha, S. Boufia, M.N. Belgacemb, A. Dufresne. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. *Composites Science and Technology* **67** (2007) 1627-1639
- ²⁹ P. Innocenzi, G. Brusatin. A comparative FTIR study of thermal and photo-polymerization processes in hybrid sol-gel films. *Journal of Non-Crystalline Solids* **333** (2004) 137-142
- ³⁰ A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken. IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. *Applied Surface Science* **211** (2003) 259-269
- ³¹ M.A. Rodríguez, M.J. Liso, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo. Study of the reaction of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) with slate surfaces. *Journal of Materials Science* **34** (1999) 3867-3873

- ³² D. Zhu. Corrosion protection of metals by silane surface treatment. Dissertation. University of Cincinnati. Ohio (2002)
- ³³ P.J. Launer. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. Laboratory for Materials, Inc. Burnt Hills. New York. Reprinted from Silicone compounds Register and review. B. Arkles (Ed). Petrarch Systems (1987)
- ³⁴ T. Gunji, Y. Makabe, N. Takamura, Y. Abe. Preparation and characterization of organic-inorganic hybrids and coating films from 3- methacryloxypropylpolysilsesquioxane. Applied Organometallic Chemistry **15** (2001) 683-692
- ³⁵ C.J Mitchell, G.R. Yang, J.J. Senkevich. Adhesion aspects of poly(p-xylylene) to SiO₂ surfaces using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane as an adhesion promoter. Journal of Adhesion Science and Technology **20** (2006) 1637-1647
- ³⁶ D.Zhu, W.J. Van Ooij. Structural characterization of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. Journal of Adhesion Science and Technology **16** (2002) 1235-60
- ³⁷ F.D. Osterholtz, E.R. Pohl. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review. Journal Adhesion Science and Technology **6** (1992) 127-149
- ³⁸ A.V. Cunliffe, S. Evans, D.A. Tod, S.A. Torry, P. Wylie. Optimum preparation of silanes for steel pre-treatment. International Journal of Adhesion & Adhesives **21** (2001) 287-296
- ³⁹ C.M. Bertelsen, F.J. Boerio. Silanes and Other Coupling Agents. K. L. Mittal (Ed.) **2** VSP, Utrecht (2000)
- ⁴⁰ F. Buyl, A. Kretschmer. Understanding hydrolysis and condensation kinetics of gamma.glycidoxypopyltrimethoxysilane. The Journal of Adhesion **84** (2008) 125-142
- ⁴¹ B. Arkles, J.R. Steinmetz. Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. Journal of Adhesion Science and Technology **6** (1992) 193-206
- ⁴² C.J. Lund, P.D. Murphy. Oligomerization of an aminosilane coupling agent and its effects on the adhesion of thin polyimide films to silica. Journal of Adhesion Science & Technology **6** (1992) 33-47
- ⁴³ E.P. Plueddemann. Silane Coupling Agents. Plenum Press. New York (1991)

- ⁴⁴ J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of the local structure of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *Journal of Raman Spectroscopy* **35** (2004) 967-974
- ⁴⁵ V.I. Sumin. The nature of hydrogen bonds and water in legrandite by IR spectroscopy. *American Mineralogist* **61** (1976) 95-99
- ⁴⁶ J.G. Ma. Preparation and characterization of ZnO particles embedded in SiO₂ matrix by reactive magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 103509
- ⁴⁷ G. Sócrates. Infrared characteristic group frequencies. Tables and Charts. Third Edition. John Wiley & Sons. New York (2001)
- ⁴⁸ R. Chang. Principios esenciales de química general. 4ª Ed. McGraw Hill. Madrid (2006)
- ⁴⁹ A.M. Beccaria, L. Chiaruttini. The inhibitive action of metacryloxypropylmetoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions. *Corrosion Science* **41** (1999) 885-899
- ⁵⁰ D. Zhu, W.J. Van Ooij. Structural characterization of bis-[trimethoxysilylpropyl] tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology* **16** (2002) 1235-1260
- ⁵¹ B. Roetheli, G. Cox, W. Littreal. Effect of pH on the corrosion products and corrosion rate of zinc in oxygenated aqueous solutions. *Metals & Alloys* **3** (1963) 73-76
- ⁵² Y. Sheen, W. Chang, W. Chen, Y. Chang, Y. Huang, F. Chang. Non-fluorinated superamphiphobic surfaces through sol-gel processing of methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. *Materials Chemistry and Physics* **114** (2009) 63-68
- ⁵³ W.D. Basom. Structure of silane adhesion promoter films on glass and metal surface. *Macromolecules* **5** (1972) 792-798
- ⁵⁴ A. El Achari, A.Ghenain, C.Caze, V. Wolff, E.Carlier. Topographic study of glass fibers by atomic force microscopy. *Textile Research Journal* **66** (1996) 483
- ⁵⁵ S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito. Complementary characterization by fluorescent and AFM of polyaminosiloxane glass fibers coatings. *Polymer Testing* **24** (2005) 301-308
- ⁵⁶ Dataphysics. Domentación: Surface chemistry. The Fundamentals of contact angle measurements. Dataphysics Instruments GmbH

- ⁵⁷ N. Encinas. Modificación superficial de materiales poliméricos mediante plasma atmosférico. Proyecto Fin de Máster. Universidad Carlos III de Madrid (2009)
- ⁵⁸ T.H. Muster, A.K. Neufeld, I.S. Cole. The protective nature of passivation films on zinc: wetting and surface energy. *Corrosion Science* **46** (2004) 2337-2354
- ⁵⁹ X. Hou, F. Zhou, B. Yu, W. Liu. Superhydrophobic zinc oxide surface by differential etching and hydrophobic modification. *Materials Science and Engineering A* **452-453** (2007) 732-736
- ⁶⁰ J.M. Martín. Adhesión y uniones adhesivas. Cytel Red telemática VIII.D. Laboratorio de adhesión y adhesivos (1998)
- ⁶¹ D.K. Owens. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **13** (1969) 1741-1747
- ⁶² A. Michiardi. Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in Vitro. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña (2005)
- ⁶³ C.M. Hansen, K. Skaarup. The three dimensional solubility parameter - Key to paint component affinities III. - Independent calculation of the parameter components. *Journal Paint Technology* **39** (1967) 511-514
- ⁶⁴ P. Puomi, H.M. Fagerholm. Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with γ -UPS, VS and tetrasulfide. *Journal of Adhesion Science and Technology* **15** (2001) 509-533
- ⁶⁵ J.A. González. Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Capítulo XIV. Los inhibidores de corrosión: su evaluación por métodos electroquímicos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid (1989)
- ⁶⁶ D. Zhu, W.J. van Ooij. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science* **45** (2003) 2177-2197
- ⁶⁷ W.J. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J.A. Lamar, M. Stacy. Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. *Silicon Chemistry* **3** (2002) 11-30
- ⁶⁸ J.C. Del Real, M. Cano de Santayana, J. Abenojar, M. Pantoja, M.A. Martínez. Influence of silanisation parameters with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane on durability of

aluminium/acrylic adhesive joints. *Journal of Adhesion Science and Technology* **22** (2008) 1461-1475

⁶⁹ W. Yuan, W.J. van. Ooij. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. *Journal of Colloid and Interface Science* **185** (1997) 197-209

⁷⁰ D. Olmos, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Baselga. Hydrolytic damage study of the silane coupling region in coated silica microfibres: pH and coating type effects. *Journal of Materials Processing Technology* **143-144** (2003) 82-86

⁷¹ D. Olmos, R. López-Morón, J. González-Benito. The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface. *Composites Science and Technology* **66** (2006) 2758-2768

⁷² S.H. McNight, J.W. Gillespie. In situ examination of water diffusion to the polypropylene-silane interface using FTIR-ATR. John Wiley & Sons, Inc (1997)

⁷³ A.L. Smith. Infra-red spectra-structure correlation for organosilicon compounds. *Spectrochimica Acta* **16** (1960) 87-105

⁷⁴ P. Puomi, H. Fagerholm. Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane and γ -aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Adhesion Science and Technology* **15** (2001) 869-888

⁷⁵ F.J. Kahn. Orientation of liquid crystals by surface coupling agents. *Applied Physics Letters* **22** (1973) 386

Capítulo V

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE TETRAETOXISILANO (TEOS) A LA DISOLUCIÓN DE MPS

Capítulo V:

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE TETRAETOXISILANO (TEOS) A LA DISOLUCIÓN DE MPS

En el capítulo anterior se ha comprobado que los mejores resultados en cuanto a adhesión se obtienen a partir de los recubrimientos formados desde disoluciones acuosas (a pH 4) de MPS al 1%. Tal y como aparece reflejado en las conclusiones, el problema surge cuando estas uniones son expuestas bajo condiciones agresivas de temperatura y humedad. Con el objetivo de solventar este problema, se adiciona a la disolución de MPS el silano (TEOS), sin funcionalidad orgánica, cuya estructura favorece el entrecruzamiento con el MPS, pero que no interviene en la unión con el adhesivo, lo cual no es necesario puesto que el MPS cumple esa función de manera muy adecuada. Con la adición de TEOS, que tiene cuatro grupos etoxi-silano capaces de hidrolizarse a silanol, lo que se busca es la formación de películas que recubran por completo y de forma más uniforme la superficie. Y esto se puede conseguir al proporcionar un número extra de grupos silanol, procedentes del TEOS, para que condensen con los grupos silanol procedentes del MPS y del propio TEOS, aumentando el entrecruzamiento de la película formada y dificultando el acceso de agua al interior de la misma por rotura de uniones siloxano.

Tal y como se comprobó en el capítulo anterior, el aumento del entrecruzamiento de la película puede dar lugar a cambios en la orientación de las molécula de silano. Esto podría estar modificando la disposición de la funcionalidad orgánica del MPS sobre la superficie metálica, debilitando la unión con el adhesivo, aunque el pequeño tamaño del TEOS puede minimizar este efecto.

Hasta el momento, el TEOS no ha sido un silano muy empleado. Las referencias encontradas en la bibliografía se centran en el estudio de los procesos de hidrólisis y condensación en los que este y otros silanos muy similares están involucrados¹. Distintas investigaciones han estudiado como varían estas velocidades en función del número de sustituyentes alcoxi (tetra-, tri-, di-), y del tipo de sustituyente alquilo²⁻⁴. Sánchez³ concluyó que al aumentar el número de sustituyentes alcoxi aumenta la tendencia a hidrolizarse. Téllez⁵

planteó la rapidez con la que se hidroliza el TEOS y como es capaz de condensar con superficies poliméricas. A partir de la información bibliográfica revisada, se sabe que gracias a su alta velocidad de hidrólisis, el TEOS va a aportar un mayor número de grupos silanol, luego es de esperar que la capacidad de condensación consigo mismo, con los grupos silanol del MPS y con la superficie metálica vaya a ser elevada. Por lo tanto, las películas obtenidas a partir de este tipo de disoluciones deben presentar un alto entrecruzamiento, dificultando el acceso de agua a la superficie.

Para la consecución del objetivo principal, que es la mejora de la respuesta a adhesión de uniones adhesivas expuestas a alta temperatura y humedad, para su empleo con adhesivos anaeróbicos a partir de adherentes de acero electrozincado, se plantean una serie de objetivos secundarios, que se resumen en:

1) Evaluar la estabilidad de las disoluciones acuosas de MPS al 1% tras la adición de un agente entrecruzante como es el TEOS, para relaciones MPS/TEOS (10/3), de tal manera que se puedan determinar de forma rápida y sencilla las condiciones óptimas de tiempo de hidrólisis para poder silanizar una superficie, mediante FTIR-ATR y ^1H RMN.

2) Caracterizar estas películas de silano sobre la superficie metálica, mediante FTIR-RA, medidas de ángulo de contacto y MEB, así como la resistencia a corrosión de estas películas mediante curvas de polarización (CP).

3) Evaluar el efecto de este silano como promotor de la adhesión de adhesivos anaeróbicos, para las distintas condiciones de aplicación de la disolución de silano estudiada (relación MPS/TEOS), mediante ensayos mecánicos en uniones adhesivas; así como la estabilidad de la disolución en función del tiempo. Ambos estudios se llevan a cabo mediante la realización de ensayos mecánicos.

4) Evaluar el comportamiento de estas películas de silano en uniones adhesivas tras su exposición bajo condiciones de temperatura y humedad agresivas (50 °C y 95% HR).

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE TEOS Y MPS/TEOS

Para poder comprender como la presencia conjunta de ambos silanos afecta a sus respectivos procesos de hidrólisis, es necesario llevar a cabo el estudio de estos procesos en cada uno de ellos por separado. En el capítulo anterior se llevó a cabo el estudio de los procesos de hidrólisis que tienen lugar en las disoluciones preparadas a partir del silano MPS. A continuación, se lleva a cabo este mismo estudio para la disolución acuosa del silano TEOS y para las disoluciones MPS/TEOS (a las que se hace referencia como TEOS 1 y TEOS 2).

5.1.1. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE TEOS SOBRE LA HIDRÓLISIS DEL MPS MEDIANTE FTIR-ATR

El espectro FTIR-ATR del TEOS puro se muestra en la Figura 5.1, así como la asignación correspondiente a cada una de las bandas⁶⁻¹², que será detallada a continuación, y se resume en la Tabla 5.1 para facilitar el seguimiento de los procesos en los que aparecen implicadas dichas bandas.

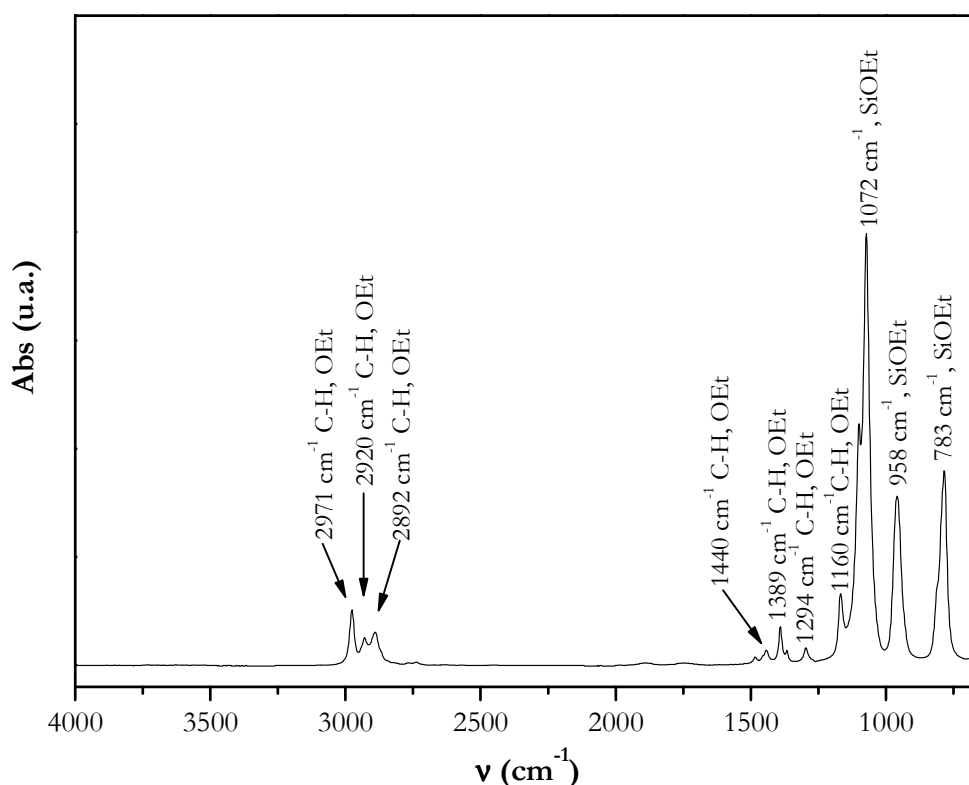


Figura 5.1. Espectro FTIR-ATR del TEOS puro

Las bandas de absorción a 2971, 2920 y 2892 cm^{-1} se han atribuido a absorciones por parte del enlace C-H del grupo etoxi, al igual que las bandas a 1440, 1398, 1294 y 1160 cm^{-1} . Algunas de estas bandas seguirán presentes en la disolución, puesto que al tratarse de vibraciones C-H formarán parte del etanol liberado tras el proceso de hidrólisis, aunque pueden aparecer a números de onda distintos como consecuencia de los cambios producidos en su entorno químico. Las bandas a 1104, 1072, 958 y 783 cm^{-1} se asocian con los modos de absorción de los grupos etoxi-silano, estando directamente involucradas en el proceso de hidrólisis, por lo que estas bandas sí deben desaparecer a medida que se van hidrolizando.

Tabla 5.1. Asignación de las bandas de infrarrojo para el silano TEOS

Posición de la banda (cm^{-1})	Asignación
2971	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
2920	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
2892	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
1440	C-H, $\text{SiOC-H}_2\text{CH}_3$
1389	C-H, $\text{SiOC-H}_2\text{CH}_3$
1294	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{C-H}_3$
1160	C-H, SiOC-H_3 y $\text{SiOCH}_2\text{C-H}_3$
1104	Si-O-C, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
1072	Si-O-C, SiOCH_3 y $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
990-940 (~958)	Si-O-C, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
783	Si-O-C, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$

El espectro FTIR-ATR de la disolución acuosa de TEOS al 0.3% en volumen se muestra en la Figura 5.2, para la región comprendida entre 1260 y 650 cm^{-1} , a bajos y altos tiempos de hidrólisis (hasta 7 h y 9 días, respectivamente). Las reacciones de hidrólisis y condensación que tienen lugar en esta disolución aparecen reflejadas en el Capítulo II (Apartado 2.6.1). En la Figura 5.2 a) se puede ver como inicialmente están presentes las bandas correspondientes al silano sin hidrolizar. A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, se ve como estas bandas desaparecen y aparecen las bandas debidas a especies hidrolizadas, es decir, a los grupos silanol, a 910 cm^{-1} , y a las especies de condensación (SiOSi) a 1094, 1044, 1012 y 798 cm^{-1} .

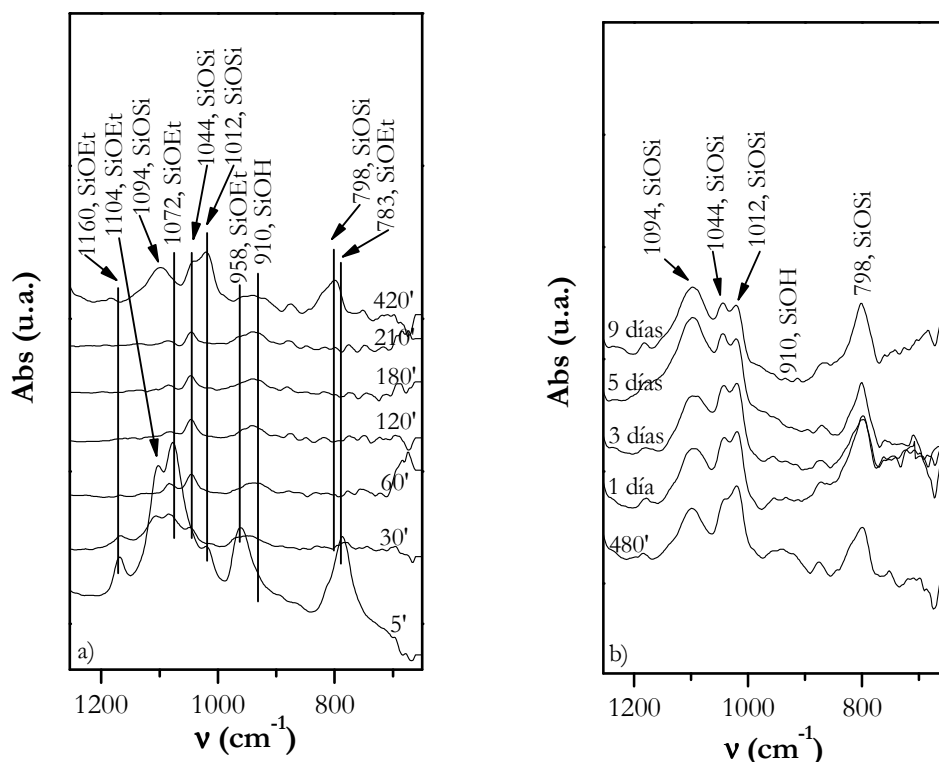


Figura 5.2. Espectro FTIR-ATR de la disolución acuosa (a pH 4) de TEOS para a) bajos tiempos de hidrólisis y b) altos tiempo de hidrólisis

Por tanto, a los 60 min, queda muy poco silano sin hidrolizar, y los grupos silanol formados han comenzado a condensar. A los 420 min, el proceso de condensación ya ha adquirido una importancia considerable, mayor que la observada para las disoluciones preparadas a partir del MPS a ese mismo pH (Figura 4.2). A tiempos de hidrólisis más altos, (Figura 5.2 b) se ve como la banda de los grupos silanol comienza a desaparecer, mientras que las bandas de condensación aumentan considerablemente su intensidad, lo que da muestra del alto entrecruzamiento que se ha producido en la disolución de silano.

En la Figura 5.3 a), correspondiente al espectro infrarrojo de la disolución TEOS 1 (disolución acuosa de MPS al 1% y pH 4, a la que se le ha adicionado TEOS en una relación MPS/TEOS (10/3), siendo ambos silanos adicionados al mismo tiempo), se observan las bandas correspondientes a los dos silanos.

La banda a 1072 cm^{-1} está presente en ambos silanos, por lo que solapan. Las bandas a 1190 , 1160 y 810 cm^{-1} corresponden al MPS, mientras que las bandas a 1104 , 958 y 783 cm^{-1} son debidas al TEOS. Todas estas bandas están relacionadas con los grupos alcoxi, grupos sin hidrolizar. Se observa como a partir de los 30 min de hidrólisis, estas bandas debidas a los modos de absorción de estos grupos etoxi y metoxi ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ y SiOCH_3) prácticamente

han desaparecido. Al mismo tiempo, se observa la aparición de la banda debida a los grupos silanol (910 cm^{-1}) y de las bandas de condensación que aparecen en la región entre $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (1094 , 1044 y 1012 cm^{-1}) debida a los modos de absorción de las especies de condensación (SiOSi).

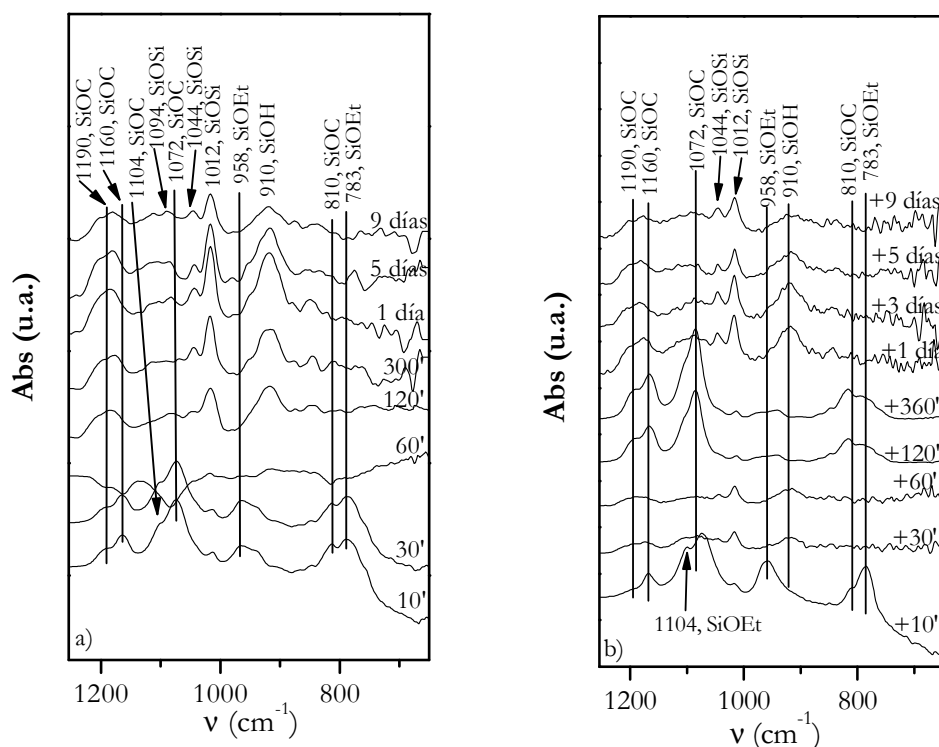


Figura 5.3. Espectro de FTIR-ATR de la disolución acuosa (a pH 4) de MPS al 1% a la que se adiciona TEOS en una relación MPS/TEOS (10/3) para distintos tiempos de hidrólisis, a) adicionados MPS y TEOS a la vez (TEOS 1) y b) adicionado TEOS a los 150 min de adicionar el MPS (TEOS 2)

La principal diferencia observada con respecto al espectro obtenido para la disolución acuosa de TEOS (Figura 5.2), es que la banda correspondiente a los grupos silanol está presente en la disolución durante mucho más tiempo, por lo que los fenómenos de condensación son más importantes cuando el TEOS se hidroliza solo, que cuando TEOS y MPS están presentes en la misma disolución. Todo esto está indicando que la formación de especies condensadas cuando el silano TEOS está presente en la disolución de MPS ocurre de forma más lenta.

En la Figura 5.3 b) se comparan los resultados obtenidos a partir de esta misma disolución, solo que adicionando TEOS una vez que el MPS estaba completamente hidrolizado, es decir, adicionando el TEOS a los 150 min de haber adicionado el MPS. Con

este estudio, lo que se pretende es comprobar si la presencia de TEOS afecta de alguna forma al proceso de hidrólisis del MPS.

A los 10 min de adicionar TEOS, solo se observan las bandas correspondientes a los grupos etoxi. A medida que avanza el tiempo, estas bandas desaparecen como consecuencia de la hidrólisis del TEOS, desapareciendo a tiempos ligeramente superiores a los observados para la disolución TEOS 1. A los 120 min, se observan las bandas correspondientes al MPS, lo que pone de manifiesto el alto carácter reversible de este tipo de reacciones, como consecuencia de posibles cambios en la disolución. A tiempos de hidrólisis superiores, la tendencia observada es la misma en las dos disoluciones (TEOS 1 y TEOS 2).

Por lo tanto, a partir del estudio de estas disoluciones por FTIR-ATR, se puede concluir que la estabilidad de los productos de hidrólisis del silano con cuatro grupos alcoxi (TEOS) es muy inferior a la observada para el silano tri-alcoxi (MPS), cuando ambos silanos se hidrolizan por separado, produciéndose un mayor número de entrecruzamientos en el caso de la disolución TEOS. Además, las diferentes bandas de condensación observadas para el caso del silano TEOS informan de las diferencias en cuanto a las especies de condensación formadas en uno y otro caso, formándose especies más entrecruzadas en el caso del TEOS. La formación de especies más entrecruzadas aparece también reflejada en el caso de la hidrólisis conjunta de ambos silanos (disoluciones TEOS 1 y TEOS 2). La principal diferencia observada entre estas dos últimas disoluciones y la disolución acuosa de TEOS, es que en presencia de ambos silanos, la banda correspondiente a los grupos silanol está presente en la disolución durante mucho más tiempo y que el proceso de condensación no es tan importante, mientras que las diferencias encontradas con respecto a la disolución de MPS son menores, lo que implica que es el MPS el que ralentiza el proceso. También se puede concluir que la adición de TEOS a la disolución de MPS, una vez que éste se encuentra completamente hidrolizado (disolución TEOS 2), confirma una vez más el alto carácter reversible de estas reacciones.

5.1.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE TEOS SOBRE LA HIDRÓLISIS DEL MPS MEDIANTE ^1H RMN

Para contrastar los resultados obtenidos, se lleva a cabo el estudio de estas mismas disoluciones mediante ^1H RMN, que además permite realizar un estudio más exhaustivo de

los procesos de hidrólisis que tienen lugar en estas disoluciones y ver como afecta la presencia conjunta de ambos silanos a la velocidad de hidrólisis de cada uno de ellos por separado.

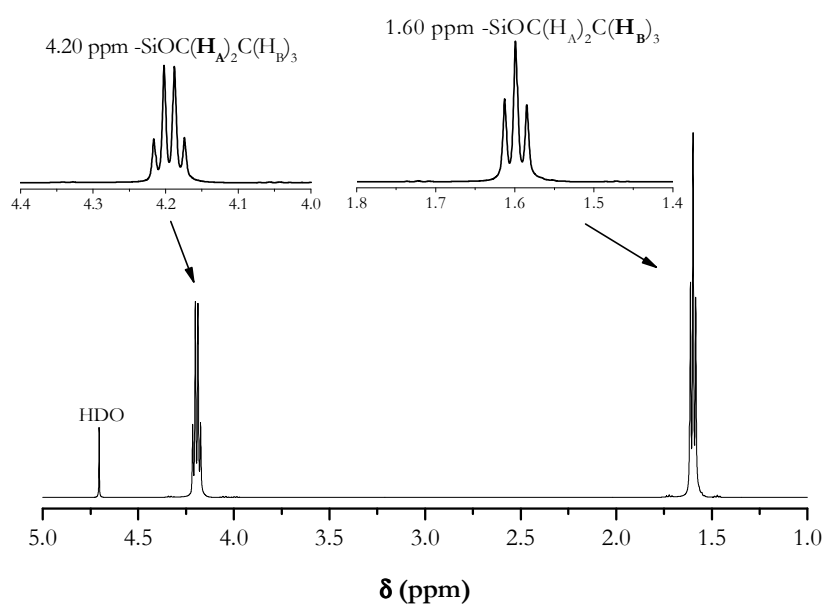


Figura 5.4. Espectro de ^1H RMN del silano puro (TEOS)

En la Figura 5.4 se representa el espectro de ^1H RMN del TEOS puro. En este caso, solo hay dos tipos de protones: los H_A correspondientes al CH_2 y los H_B correspondientes al CH_3 , ambos presentes en los grupos etoxi. Los multipletes a 4.20 y 1.60 ppm son asignados a los H_A y H_B de los grupos etoxisilano sin hidrolizar (en moléculas con 4 grupos etoxi, $\text{Si}(\text{OC}(\text{H}_\text{A})_2\text{C}(\text{H}_\text{B})_3)_4$).

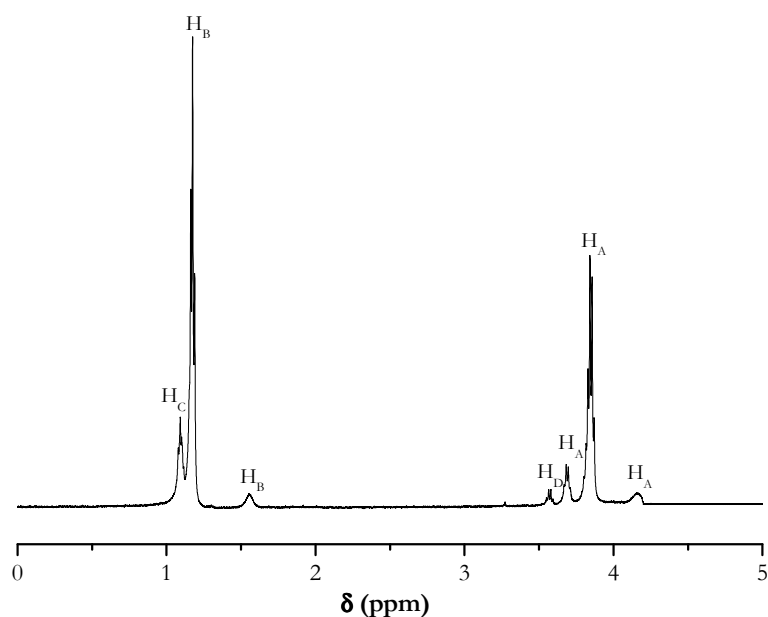


Figura 5.5. Espectro de ^1H RMN de la disolución acuosa de TEOS al 0.3% y pH 4 en D_2O a los 5 min de iniciarse la hidrólisis

Cuando la disolución de TEOS se prepara en agua deuterada, se observan las nuevas señales originadas durante el proceso de hidrólisis. El espectro de la Figura 5.5 corresponde a la disolución de TEOS al 0.3% en volumen, en D₂O a pH 4, después de 5 min de hidrólisis. Tiene lugar un desplazamiento de los protones debidos a moléculas con cuatro grupos etoxi hacia valores ligeramente inferiores, con respecto a lo observado para el TEOS puro (desde 4.20 y 1.6 ppm a 4.17 y 1.57 ppm, respectivamente). Los protones del etanol liberado tras el proceso de hidrólisis son asignados con las letras c y d (C(H_C)₃C(H_D)₂OD). Todos los protones de las moléculas de silano (H_A y H_B) están directamente involucrados en las reacciones de hidrólisis. Las señales asignadas al silano puro y a la disolución de silano, así como las debidas al etanol desprendido durante el proceso de hidrólisis, se muestran en la Tabla 5.2 y son asignados en la Figura 5.5 para facilitar su seguimiento a medida que avanza el tiempo de hidrólisis.

Tabla 5.2. Asignación de picos para los protones del espectro de ¹H RMN del TEOS al 1% en D₂O a pH 4

Posición de picos (ppm)	Multiplicidad	Asignación
4.17	Cuatriplete	Acoplamiento H _A adjuntos al Si con los H _B , en Si(OC(H _A) ₂ C(H _B) ₃) ₄
3.84	Multiplete	Acoplamiento H _A adjuntos al Si con los H _B , en Si(OC(H _A) ₂ C(H _B) ₃) ₃ OD + Si(OC(H _A) ₂ C(H _B) ₃) ₂ (OD) ₂
3.69	Multiplete	Acoplamiento H _A adjuntos al Si con los H _B , en Si(OC(H _A) ₂ C(H _B) ₃) ₁ (OD) ₃
3.57	Cuatriplete	Acoplamiento de los H _D con los H _C de la molécula de etanol C(H _C) ₃ C(H _D) ₂ OD
1.57	Triplete	Acoplamiento de los H _B con los H _A , en Si(OC(H _A) ₂ C(H _B) ₃) ₄
1.17	Triplete	Acoplamiento de los H _B con los H _A , en Si(OC(H _A) ₂ C(H _B) ₃) _X (OD) _Y
1.09	Triplete	Acoplamiento de los H _C con los H _D de la molécula de etanol C(H _C) ₃ C(H _D) ₂ OD

Los picos a 3.84 y 3.69 ppm se asignan a los protones etoxi de moléculas hidrolizadas con uno y dos grupos OD (Si(OC(H_A)₂C(H_B)₃)₃OD + Si(OC(H_A)₂C(H_B)₃)₂(OD)₂), y tres grupos OD (Si(OC(H_A)₂C(H_B)₃)₁(OD)₃) respectivamente. El multiplete a 3.84 ppm se asigna a moléculas con uno y/o dos grupos silanol (SiOD) y a sus diferentes configuraciones

espaciales. No es posible diferenciar entre ellas, puesto que estas señales aparecen muy próximas y solapadas. Lo mismo ocurre con el multiplete a 1.17 ppm. Estos multipletes son debidos al acoplamiento de los H_B en moléculas hidrolizadas con distinto número de grupos OD, $Si(OC(H_A)_2C(H_B)_3)_x(OD)_y$ (donde los subíndices 'x' e 'y' pueden tomar valores de 1, 2 y/o 3). El singlete a 4.7 ppm es debido a la sustitución de un átomo de deuterio en D_2O por un hidrógeno, formando el óxido de deuterio (HDO). Finalmente, los picos a 3.57 y 1.09 ppm son asignados a los protones del etanol liberado durante la hidrólisis.

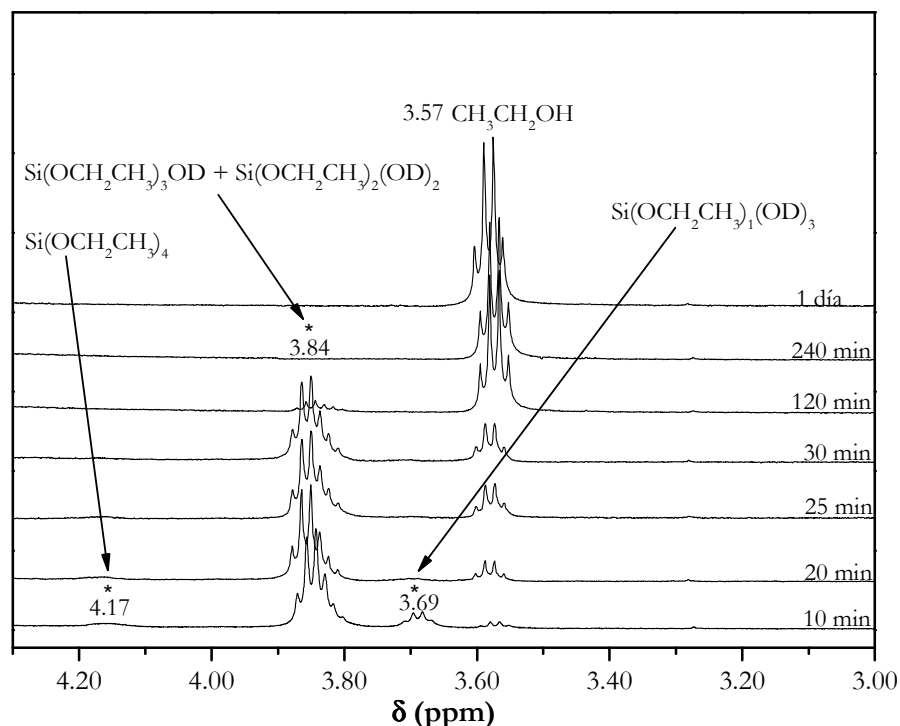


Figura 5.6. Espectro de 1H RMN de la disolución acuosa de TEOS al 0.3% y pH 4 en D_2O para diferentes tiempos de hidrólisis en la región entre 4.30 y 3.00 ppm

En las Figuras 5.6 y 5.7 se muestran los espectros de 1H RMN de la disolución de TEOS al 0.3% en D_2O a pH 4, para las regiones comprendidas entre 4.30-3.00 ppm y 1.70-0.90 ppm. La pérdida del primer grupo etoxi ocurre a velocidades muy rápidas, como se puede observar por la desaparición de los picos a 4.17 y 1.57 ppm (asignados a moléculas con los 4 grupos etoxi), que prácticamente han desaparecido a los 10 min de preparar la disolución, para dar lugar a especies con un número intermedio de grupos sin hidrolizar (picos a 3.84, 3.69 y 1.17 ppm). El paso de tener moléculas con un solo grupo etoxi sin hidrolizar (pico a 3.69 ppm) a moléculas completamente hidrolizadas es muy rápido. Por lo tanto, la pérdida del primero y del último de los grupos etoxi ocurre a velocidades tan rápidas que es difícil de observar. Existen ciertas similitudes y diferencias entre los procesos de

hidrólisis del silano TEOS y del MPS cuando ambos han sido preparados en disolución acuosa a pH 4. En ambos silanos se observa como la hidrólisis de moléculas con un solo grupo sin hidrolizar, es tan rápida que no se puede seguir, tan solo se observa cuando en la disolución aún está presente una pequeña proporción de especies con todos los grupos alcoxi sin hidrolizar.

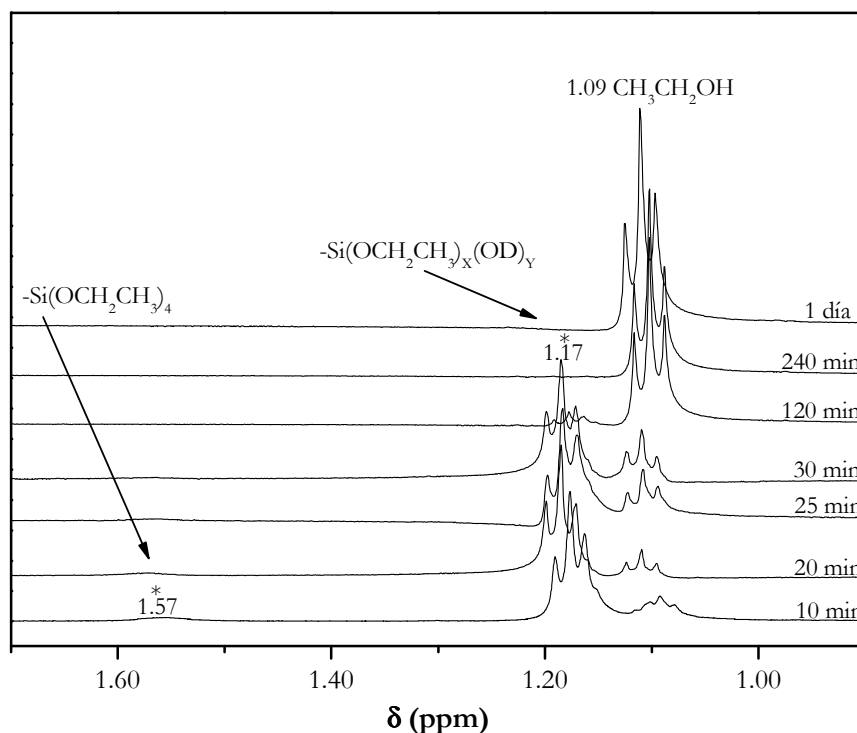


Figura 5.7. Espectro de ^1H RMN de la disolución acuosa de TEOS al 0.3% y pH 4 en D_2O para diferentes tiempos de hidrólisis en la región entre 1.70 y 0.90 ppm

En la Figura 5.6 se observa como la formación de estas especies (pico a 3.69 ppm) tan solo se ve a los 10 min de iniciarse la hidrólisis, por lo que bien la presencia de una determinada cantidad de especies hidrolizadas, o bien la desaparición de especies con todos los grupos alcoxi sin hidrolizar, acelera la hidrólisis de las moléculas con un solo grupo alcoxi, para dar lugar a especies completamente hidrolizadas o incluso, con algún grupo condensado.

La diferencia principal entre el proceso de hidrólisis de esta disolución y la de MPS se encuentra en la velocidad de desaparición de moléculas con todos los grupos alcoxi sin hidrolizar. En el caso de la disolución de TEOS, la desaparición de especies con los cuatro grupos alcoxi ocurre de forma casi inmediata, para dar lugar a especies con algún grupo silanol (SiOD), mientras que para la disolución de MPS la desaparición de aquellas moléculas con los tres grupos alcoxi es mucho más lenta, llegando a desaparecer por completo al mismo

tiempo que especies con algún grupo silanol. Un comportamiento similar fue observado por Sánchez³, a partir de distintos silanos derivados del TEOS.

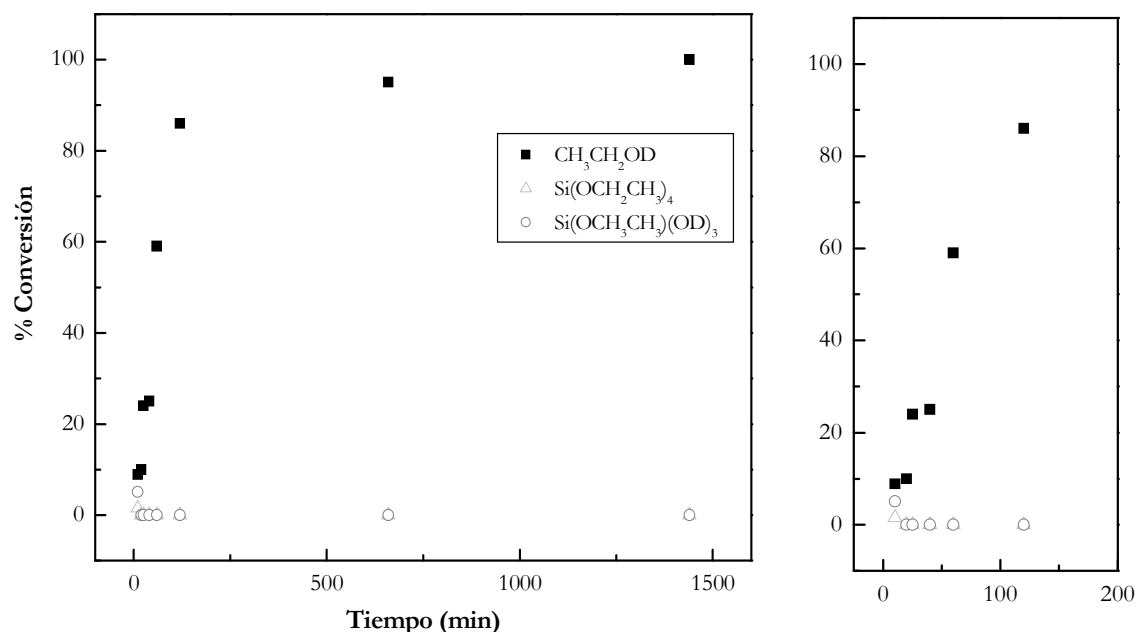


Figura 5.8. Porcentaje de conversión de los distintos intermediarios de hidrólisis para una disolución al 1% TEOS en D_2O a pH 4

El avance del proceso de hidrólisis da como resultado la liberación de etanol al medio, que se puede seguir a partir de los picos a 3.57 y 1.09 ppm, como consecuencia del acoplamiento entre los H_C y H_D . Por lo tanto, el grado de conversión de los grupos etoxi a grupos OD se ha determinado siguiendo la aparición de los picos debidos al etanol y la desaparición de los grupos etoxi en moléculas con cuatro y un grupo etoxi, y se representa en la Figura 5.8. No se ha estudiado la desaparición de estos grupos en moléculas con dos y tres grupos etoxi, debido a la dificultad que implica la integración de estos picos, puesto que los acoplamientos se producen a desplazamientos tan próximos entre sí que aparecen solapados; aunque su desaparición se cuantifica indirectamente al estar incluida dentro de la integral correspondiente a la formación de etanol. Como se observa en esta figura, a cortos tiempos de hidrólisis (10 min), los picos a 4.17 y 1.57 ppm han desaparecido casi por completo, por lo que en el 99% de las moléculas de TEOS se ha hidrolizado algún grupo, encontrando como especies mayoritarias aquellas que tienen uno o dos grupos SiOD (picos a 3.84 y 1.17 ppm). Como ya se ha comentado, el paso intermedio de 3 a 4 grupos SiOD ocurre mucho más rápido que el resto, sobre todo una vez que las especies con cuatro grupos etoxi han desaparecido por completo; por eso, a los 20 min de hidrólisis no se observa el pico a 3.69 ppm. A partir de los resultados obtenidos al integrar la señal del etanol, se observa que a los

30 min, el 25% de los grupos etoxi se han hidrolizado y a los 60 min se han hidrolizado un 59%. A los 150 min, el porcentaje de conversión es del 86%. Prácticamente el 100% de los grupos etoxi se han hidrolizado a los 240 min, tal y como es confirmado por la desaparición de las señales a 4.20, 3.84, 3.69, 1.60 y 1.17 ppm y porque los picos a 3.57 y 1.09 ppm, debidos al etanol liberado durante la hidrólisis, permanecen constantes.

No se pueden extraer conclusiones en cuanto a la influencia de los fenómenos de condensación, puesto que debido a la simplicidad de la molécula de TEOS no se pueden observar las modificaciones que se producían en los picos de los espectros de resonancia del MPS como consecuencia de los cambios en el entorno químico de los protones tras producirse los fenómenos de condensación. Tan solo se puede decir que para 1 día de hidrólisis, ya se ve una ligera modificación de la señal correspondiente al etanol liberado tras la hidrólisis, aunque tras lo observado por infrarrojo es muy posible que la condensación entre grupos silanol haya ocurrido mucho antes.

Por lo tanto, se puede concluir que, tras la comparación de estos resultados con los obtenidos en infrarrojo, se confirma que al igual que para la disolución de MPS, las velocidades de hidrólisis en D₂O son más lentas que en H₂O. En cuanto a las diferencias observadas con respecto a la disolución de MPS, se afirma que a los 10 min ya ha tenido lugar la hidrólisis del primer grupo etoxi, por lo que su desaparición ocurre a velocidades más rápidas que la desaparición del primer grupo metoxi, lo cual no se atribuye a la longitud de la cadena alcoxi, sino al número de grupos alcoxi presentes en las moléculas de silano. En cuanto a la velocidad de desaparición del último de los grupos alcoxi, se ha comprobado que ocurre a velocidades muy altas. Finalmente, se comprueba que la completa desaparición de todos los grupos alcoxi en el TEOS ocurre a tiempos ligeramente superiores a los observados en el MPS.

Una vez estudiadas las velocidades de hidrólisis de las disoluciones de MPS y TEOS por separado, se estudia si la presencia conjunta de ambos silanos en la misma disolución puede afectar a la velocidad con la que se hidrolizan cada uno de ellos por separado. En la Figura 5.9 y la 5.10 se presentan los espectros de ¹H RMN correspondientes a la disolución de TEOS 1 (donde MPS y TEOS se han adicionado a la vez) para cortos tiempos de hidrólisis y en cada una de las regiones estudiadas^a.

^a Los picos marcados con un asterisco (*) corresponden al TEOS y los marcados con un punto (°) al MPS.

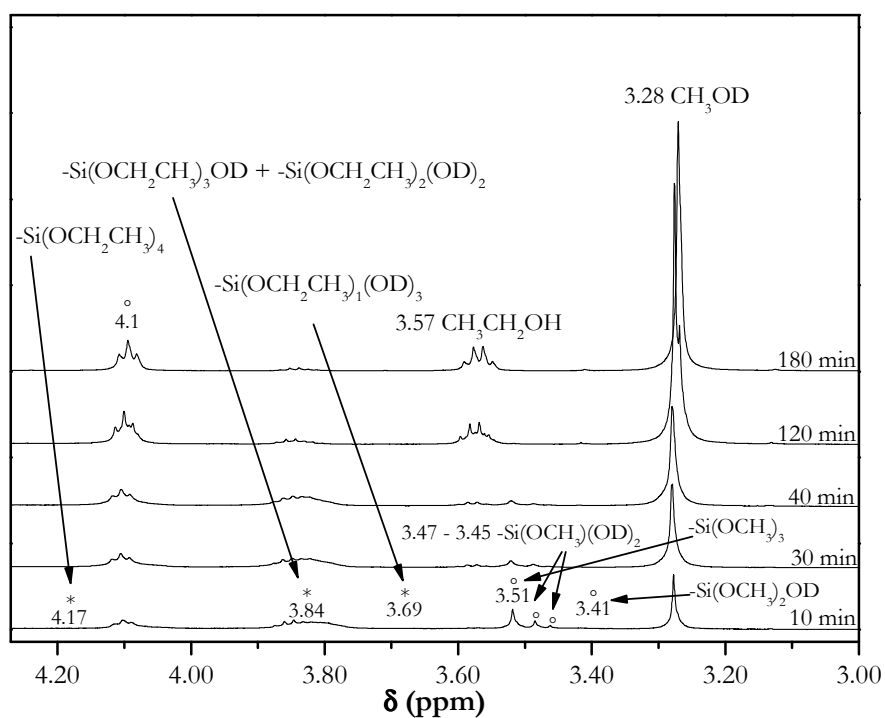


Figura 5.9. Espectro de ^1H RMN de la disolución TEOS 1 en D_2O , para cortos tiempos de hidrólisis, en la región entre 4.30 y 3.00 ppm

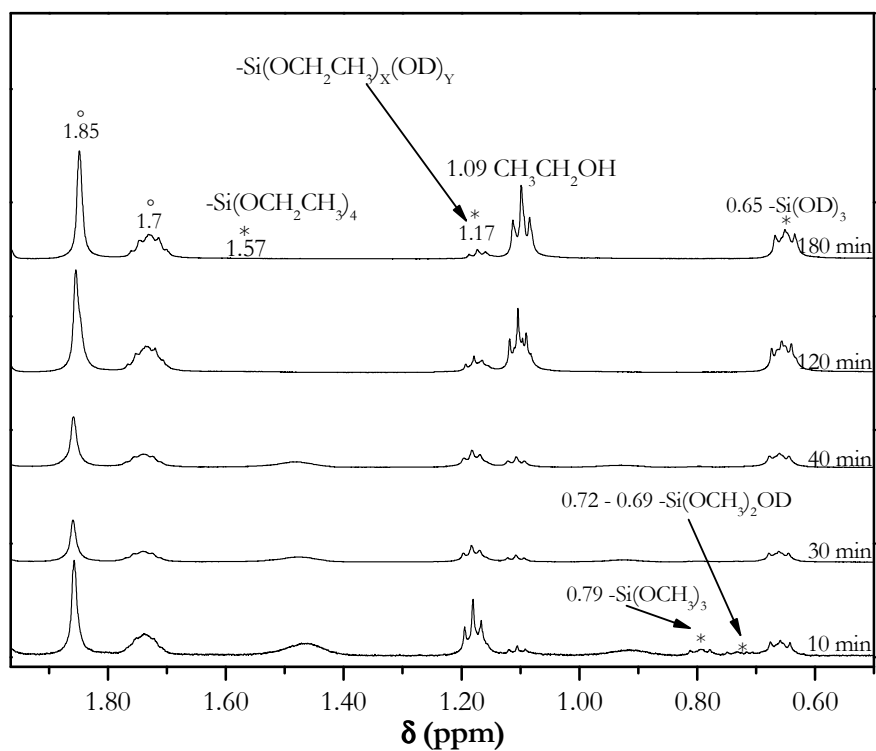


Figura 5.10. Espectro de ^1H RMN de la disolución TEOS 1 en D_2O , para cortos tiempos de hidrólisis en la región entre 1.97 y 0.50 ppm

La asignación de cada uno de los picos que aparecen en el espectro se ha comentado previamente, y aparece resumida en la Tabla 4.3 para la hidrólisis del MPS, y en la Tabla 5.2 para la hidrólisis del TEOS. Las pequeñas variaciones observadas en los desplazamientos químicos son justificadas por los cambios que se producen en el entorno químico de los protones presentes, y afecta principalmente a los picos del MPS. Para facilitar el seguimiento de los picos involucrados, no se van a tener en cuenta estas pequeñas variaciones y se mantendrán los mismos valores que los obtenidos para cada una de las disoluciones por separado.

Comparando el espectro de ^1H RMN de la disolución de MPS para la región donde aparecen los picos asignados a los grupos metoxi (Figura 4.10 y 4.13) con el de la disolución de TEOS 1 (Figura 5.9 a 5.12), se comprueba como el tiempo para el cual tiene lugar la completa desaparición de los picos debidos a especies no hidrolizadas (SiOCH_3) es muy similar en ambos casos. La diferencia principal se observa en el espectro realizado a los 10 min, donde se ve como la velocidad a la que se produce la desaparición de moléculas con los tres grupos metoxi sin hidrolizar (pico a 3.51 ppm) es más lenta cuando el MPS se hidroliza solo que cuando se hidroliza en presencia de TEOS. Al acelerarse la pérdida del primero de los grupos metoxi, se produce un ligero aumento de la velocidad a la que se hidrolizan el resto de moléculas (singletes a 3.47-3.45 y 3.41 ppm), aunque como ya se ha comentado anteriormente, el tiempo al cual se observa la completa desaparición de todos los grupos sin hidrolizar es prácticamente el mismo. Por lo tanto, en presencia de TEOS, la pérdida del primer grupo metoxi del MPS ocurre a velocidades mayores que cuando se hidroliza solo, lo que provoca un ligero aumento de la velocidad a la que se hidrolizan el resto de grupos, aunque la completa desaparición de todas las especies sin hidrolizar ocurre prácticamente al mismo tiempo.

Si se comparan los espectros obtenidos para la región de menores desplazamientos químicos, Figura 4.13 para la disolución de MPS y Figura 5.10 para la disolución TEOS 1, se observa, siguiendo la desaparición del multiplete a 0.79 ppm, el mismo comportamiento que el observado para este mismo pico, e igual ocurre con los picos debidos a especies intermedias, a 0.72-0.69 ppm. Todo esto será contrastado posteriormente al evaluar el porcentaje de conversión de los grupos metoxi.

A continuación, se estudia como afecta la presencia de MPS a la hidrólisis de TEOS, por comparación con lo observado para la hidrólisis del TEOS por separado (Figura 5.6 y 5.7). Al igual que se observa en el caso del MPS, la hidrólisis conjunta de ambos silanos hace

que la velocidad a la que se produce la desaparición de moléculas con los cuatro grupos etoxi sin hidrolizar (pico a 4.17 ppm) sea más lenta cuando el TEOS se hidroliza solo que cuando se hidroliza en presencia de MPS. En presencia de MPS, la velocidad es tan rápida que ni siquiera es posible observar el pico a 4.17 ppm en el espectro tomado a los 10 min. Al acelerarse la pérdida del primero de los grupos etoxi, la hidrólisis de moléculas con un número intermedio de grupos alcoxi comienza antes (multiplete a 3.84 ppm), aunque como ya se ha comentado para el MPS, el tiempo al cual se observa la completa desaparición de todos los grupos sin hidrolizar es prácticamente el mismo.

Si se comparan los espectros obtenidos para la región de menores desplazamientos químicos, Figura 5.7 para la disolución de TEOS y Figura 5.10 para la disolución TEOS 1, se observa el mismo comportamiento siguiendo la desaparición del multiplete a 1.57 ppm.

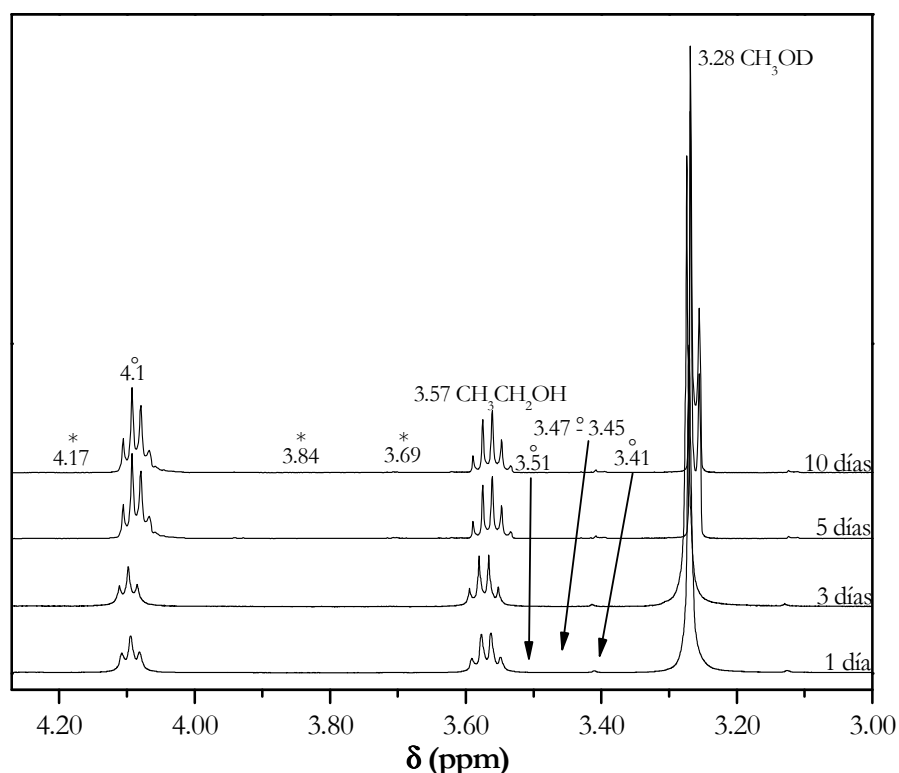


Figura 5.11. Espectro de ^1H RMN de la disolución TEOS 1 en D_2O , para altos tiempos de hidrólisis, en la región entre 4.30 y 3.00 ppm

A partir de los espectros obtenidos por ^1H RMN, se evalúa el efecto indirecto que tiene la formación de grupos siloxano sobre las señales correspondientes al acoplamiento entre los protones. La señal del metanol liberado por la hidrólisis del MPS (a 3.28 ppm) (Figura 5.9), aumenta con el tiempo de hidrólisis. En ningún momento, y a diferencia de lo observado para el caso del MPS (Figura 4.10), este singlete permanece constante, es más, la señal se deforma a

tiempos muy cortos, lo que indica que los fenómenos de condensación son más importantes en presencia de ambos silanos. Para las señales del etanol (a 3.57 y 1.09 ppm, Figura 5.9 y 5.10) es más difícil observar variaciones, puesto que al tratarse de un multiplete, el efecto puede estar enmascarado. A partir de los resultados obtenidos en infrarrojo, también se observó un aumento de los fenómenos de condensación.

Para tiempos de hidrólisis mayores (Figura 5.11 y 5.12), se observa una modificación de todas las señales del espectro debido a la mayor importancia que adquieren los fenómenos de condensación.

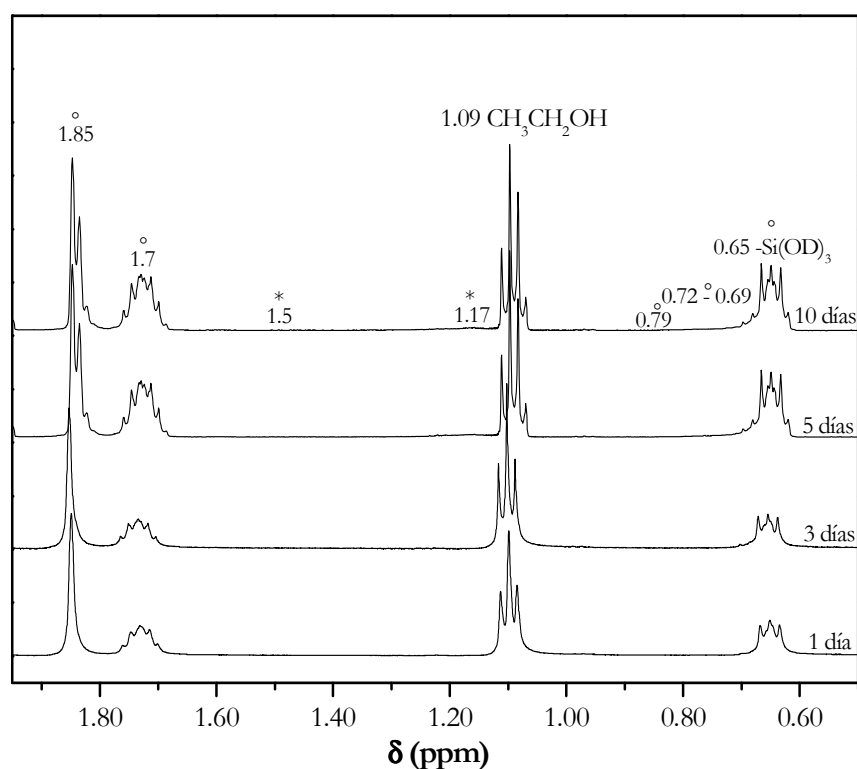


Figura 5.12. Espectro de ^1H RMN de la disolución TEOS 1 en D_2O , a altos tiempos de hidrólisis para la región comprendida entre 1.97 y 0.50 ppm

En la Figura 5.13 se representa como varía el porcentaje de conversión de los distintos intermedios de hidrólisis para el silano MPS en la disolución TEOS 1. Estos datos solo se tendrán en cuenta de manera orientativa, puesto que tal y como se ha comentado anteriormente, los fenómenos de condensación cuando ambos silanos están presentes adquieren una mayor importancia a tiempos inferiores a lo observado para cada uno de los silanos por separado.

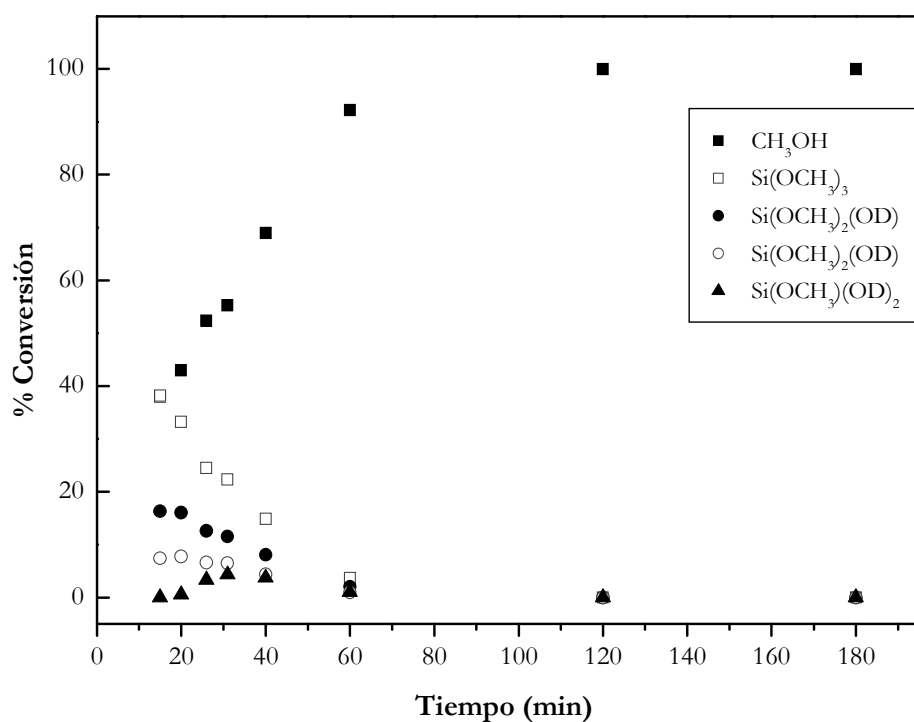


Figura 5.13. Porcentaje de conversión de los distintos intermedios correspondientes al MPS, y al metanol y al etanol liberado tras los procesos de hidrólisis, en la disolución TEOS 1

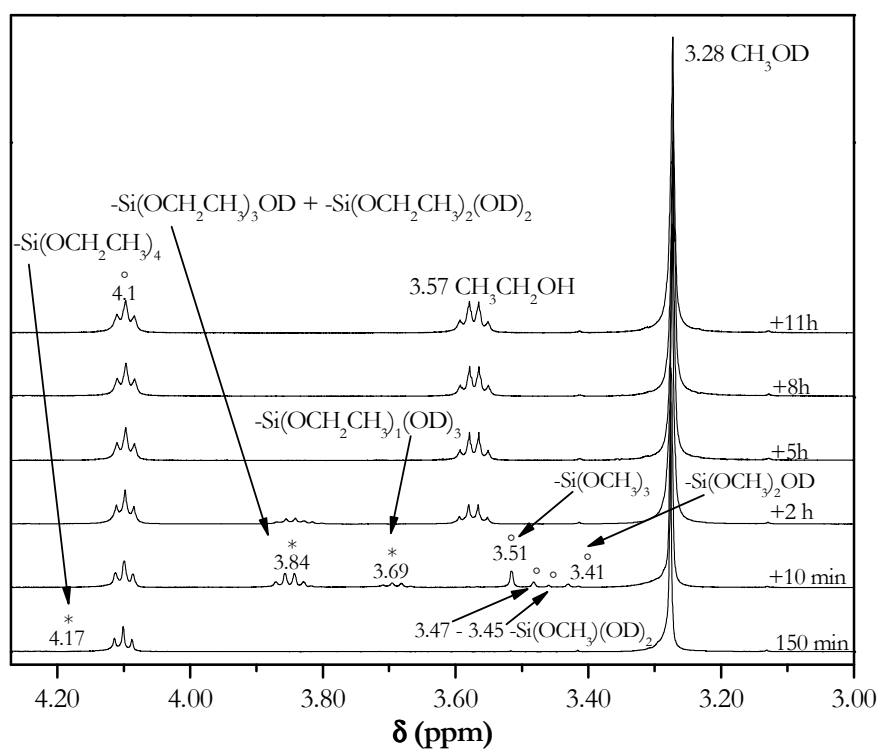


Figura 5.14. Espectro de ¹H RMN de la disolución TEOS 2 en D₂O, para distintos tiempos de hidrólisis desde la adición de TEOS (desde los 10 min de adicionarse hasta las 11 h), en la región entre 4.30 y 3.00 ppm

Este mismo estudio se ha llevado a cabo sobre la disolución TEOS 2, es decir, sobre la disolución de MPS al 1 % en D₂O a pH 4, a la que se le adiciona TEOS en una relación 10/3 una vez que el MPS está completamente hidrolizado. Las gráficas correspondientes se pueden ver en las Figuras 5.14 y 5.15. No se encuentran diferencias importantes entre las velocidades finales de hidrólisis del conjunto de grupos alcoxi. La diferencia más importante se observa a los 10 min de adicionar TEOS, donde se ve como vuelven a aparecer los grupos alcoxi de MPS que ya se habían hidrolizado, lo que una vez más constata la gran reversibilidad que afecta a los procesos de hidrólisis de este tipo de disoluciones. También se produce una aceleración de la hidrólisis de moléculas con los cuatro grupos etoxi, observándose como a los 10 min de adicionar el TEOS, estas especies han desaparecido por completo, mientras que en la disolución TEOS 1 todavía quedaba una pequeña proporción de especies sin hidrolizar.

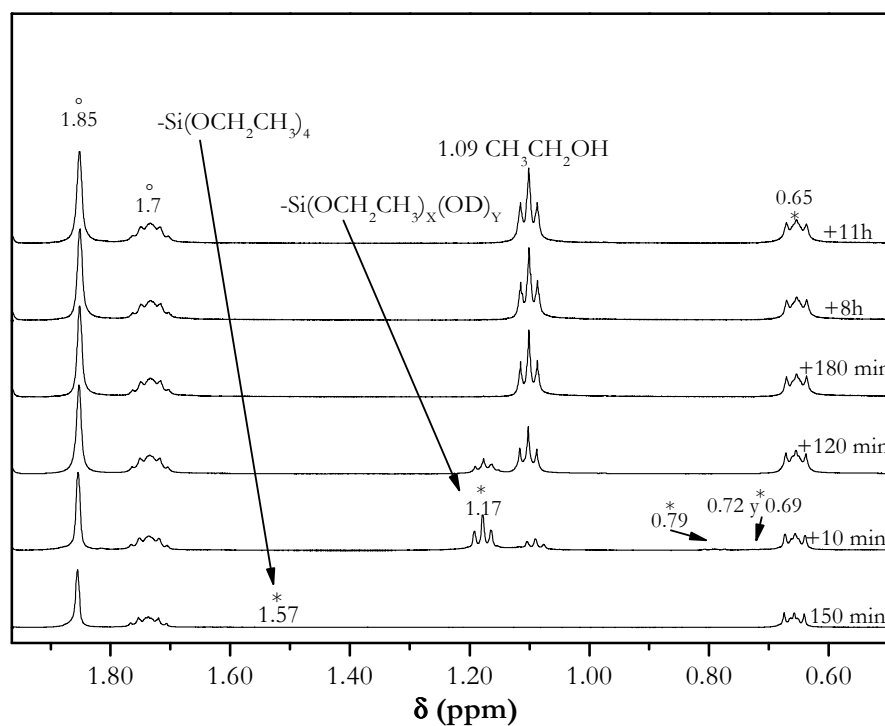


Figura 5.15. Espectro de ¹H RMN de la disolución TEOS 2 en D₂O, para distintos tiempos de hidrólisis desde la adición de TEOS (desde los 10 min de adicionarse hasta las 11 h), en la región entre 1.97 y 0.50 ppm

Por lo tanto, la hidrólisis de cada uno de los silanos por separado ocurre a velocidades muy similares, aunque en el caso del TEOS, la pérdida del primero de los grupos alcoxi es mucho más rápida que la pérdida del primero de los grupos alcoxi del MPS. Sin embargo, la hidrólisis conjunta de ambos silanos provoca un aumento en la velocidad de hidrólisis, que afecta principalmente a la pérdida del primero de estos grupos alcoxi, aunque los tiempos

finales a los que se produce la desaparición de todas las señales involucradas en el proceso de hidrólisis es muy parecida.

A partir de este momento, se trabajará con la disolución TEOS 2, dado que no existen grandes diferencias.

5.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS MPS/TEOS SOBRE ACERO ELECTROZINCADO

En todos los casos que se exponen en este y en los siguientes apartados, las superficies se silanizaron a partir de la disolución MPS/TEOS definida en el Capítulo III como TEOS 2, es decir, con la disolución MPS al 1% se le adiciona el silano TEOS una vez que el MPS está completamente hidrolizado (150 min) y se procede a recubrir a los 10 min de adicionar TEOS. Aunque para estudiar la estabilidad de la disolución con el tiempo de almacenamiento, se estudiarán tiempos de hidrólisis superiores (+7, +15 y +30 días desde la adición de TEOS a la disolución de MPS).

5.2.1. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE SILANO MEDIANTE FTIR-RA

Para caracterizar este recubrimiento silano es necesario confirmar su presencia sobre la superficie electrozincada. Para ello, se ha utilizado la espectroscopía infrarroja determinando la presencia de silano por comparación con el espectro obtenido para la superficie electrozincada sin silanizar (Figura 4.24) y por comparación con las bandas características del silano en disolución. Además, se comparan las diferencias observadas entre la superficie silanizada a partir de la disolución acuosa de MPS y a partir de esta misma disolución tras adicionar TEOS.

Los espectros correspondientes a estas películas se pueden observar en la Figura 5.16 para la superficie recubierta solo con el silano MPS y para la superficie recubierta a partir de la disolución TEOS 2 (para relaciones MPS/TEOS 10/3 y 10/10). En la Figura 5.16 a) se observan los espectros obtenidos para la región comprendida entre $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Se observan unas bandas en torno a 3600 cm^{-1} , que como se ha comentado en el Capítulo IV,

pueden relacionarse con los OH de los grupos silanol, y que tienen mayor intensidad en los recubrimientos formados desde las disoluciones de MPS con TEOS.

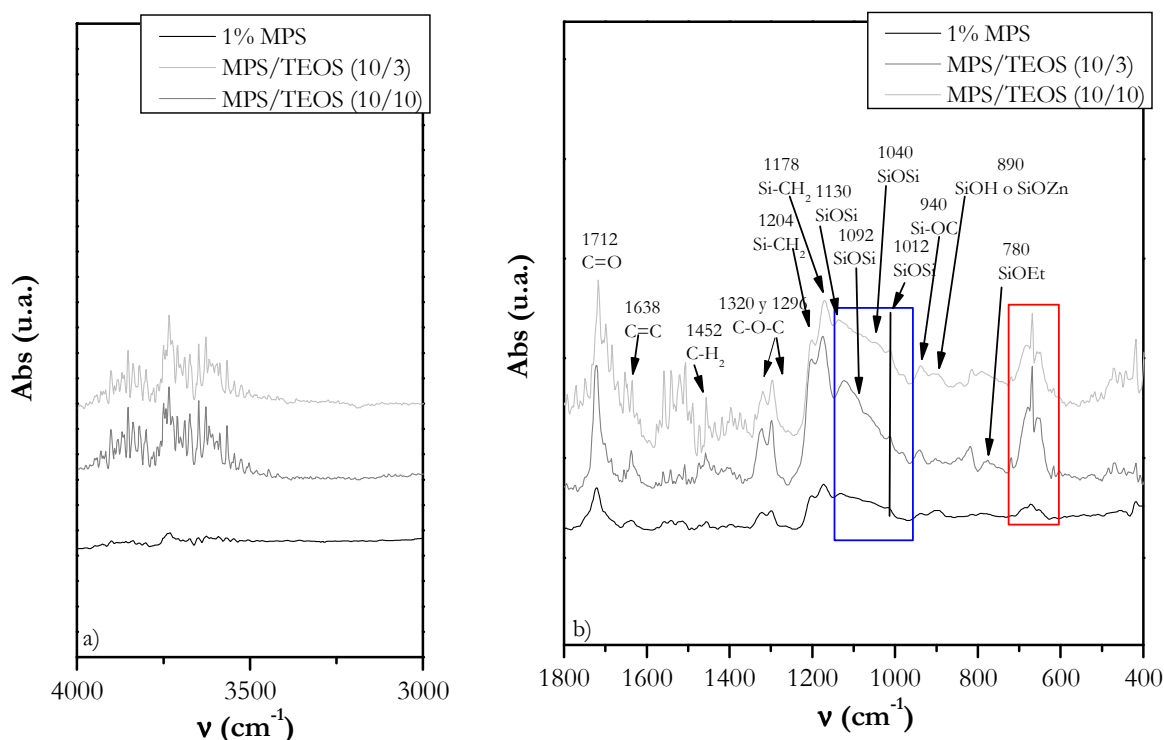


Figura 5.16. Espectro FTIR-RA de superficies electrozincadas recubiertas con la disolución de MPS al 1% en agua a pH 4 hidrolizado durante 150 min y para la disolución TEOS 2 en una relación (10/3 y 10/10), para las regiones comprendidas entre a) 4000-3000 cm^{-1} y b) 1800-400 cm^{-1}

En la Figura 5.16 b) se presentan los espectros correspondientes a la región situada entre 1800-400 cm^{-1} . Se observan las bandas características del MPS, que ya fueron observadas para las películas preparadas a partir de la disolución de este silano (Figura 4.25) y que aparecían resumidas en las Tablas 4.1 y 4.2. La región encuadrada en azul es la de condensación, y la región encuadrada en rojo es la asignada a las uniones SiOZn , que como ya se ha comentado en el Capítulo IV, podría corresponder también a uniones disiloxano. La banda a 780 cm^{-1} confirma la presencia del silano TEOS en la película, puesto que es debida a la absorción de uniones etoxi-silano (SiOEt) (Tabla 5.1). El resto de bandas debidas al TEOS solapan con las bandas de absorción del MPS. Las bandas de absorción de las películas formadas a partir de las disoluciones MPS/TEOS (10/3 y 10/10) tienen una intensidad mucho mayor que las mismas bandas sin TEOS, lo que indica la mayor cantidad de silano sobre la superficie, como consecuencia del mayor entrecruzamiento originado por la presencia de TEOS en la disolución. Este hecho es confirmado, al igual que ocurría en el caso de las disoluciones acuosas, por la mayor intensidad de las bandas de absorción debidas a uniones SiOSi (región encuadrada en azul). Si además, como ya se ha explicado para las

disoluciones acuosas, se tiene en cuenta que se está produciendo la disolución ácida del zinc durante su inmersión en la disolución de silano, el aumento del pH comentado anteriormente dará lugar a un mayor entrecruzamiento de la película en la región más próxima a la superficie, equivalente al de las disoluciones de MPS.

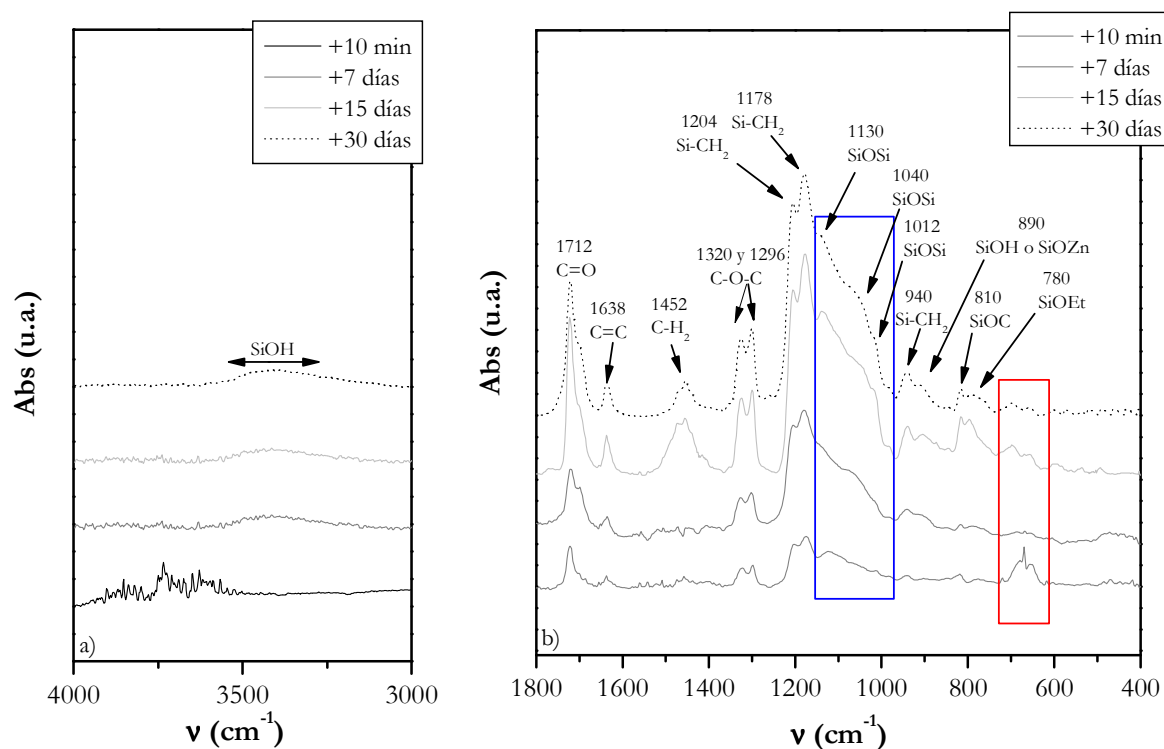


Figura 5.17. Espectro FTIR-RA de superficies electrozincadas recubiertas con la disolución TEOS 2, para distintos tiempos de hidrólisis desde que se adiciona TEOS (+10 min, y +7, +15 y +30 días) para la región comprendida entre a) 4000-3000 cm^{-1} y b) 1800 y 400 cm^{-1}

Para evaluar como afecta el tiempo de hidrólisis a las características del recubrimiento formado, se representan los espectros obtenidos para los recubrimientos preparados a partir de la disolución con una relación 10/3 a distintos tiempos de hidrólisis (Figura 5.17). En la Figura 5.17 a), para la región entre 4000-3000 cm^{-1} , se comprueba como a medida que aumenta el tiempo de hidrólisis desaparecen las bandas situadas en torno a 3600 cm^{-1} debido a que mayores tiempos de hidrólisis dan lugar a un mayor entrecruzamiento de la película, y en consecuencia, un menor número de grupos silanol libres. Al mismo tiempo, comienza a aparecer una banda centrada a 3300 cm^{-1} , relacionada también con absorciones de los OH, bien de los grupos SiOH o de agua retenida en la película, cuya presencia podría justificarse por el mayor entrecruzamiento de la película de silano. Al aumentar el número de grupos silanol, se produce un aumento del entrecruzamiento, como queda reflejado por el aumento en la intensidad de las bandas situadas en la región entre 1150-1000 cm^{-1} (encuadrada en azul)

(Figura 5.17 b). Como consecuencia del mayor entrecruzamiento, la cantidad de silano sobre la superficie metálica es mayor, lo que da lugar a un aumento en la intensidad de las bandas debidas al silano y a una disminución de las bandas de absorción debidas a uniones SiOZn (región encuadrada en rojo). La existencia de la banda a 3300 cm^{-1} tras el curado en la estufa, podría relacionarse con que la temperatura ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$) y tiempo de curado (60 min) no son suficientes para que el entrecruzamiento sea máximo. Aunque también podría ser porque el entrecruzamiento de la película es tan importante en presencia de TEOS que la separación entre los grupos silanol hace imposible que condensen entre sí o impide la evaporación del agua retenida en la película. Por eso se observa la banda a 3300 cm^{-1} , tal y como ya se explicó que ocurría en el caso de las disoluciones de MPS a pH 6.

5.2.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE SILANO MEDIANTE MEB

Como ya se ha comentado, la MEB es una de las técnicas que se utilizaban para confirmar la presencia de silano sobre la superficie estudiada y determinar, a escala micrométrica, la distribución del silano sobre la misma¹³. En la Figura 5.18 se muestran las micrografías correspondientes a una superficie de acero electrozincado recubierta con la disolución de TEOS 2.

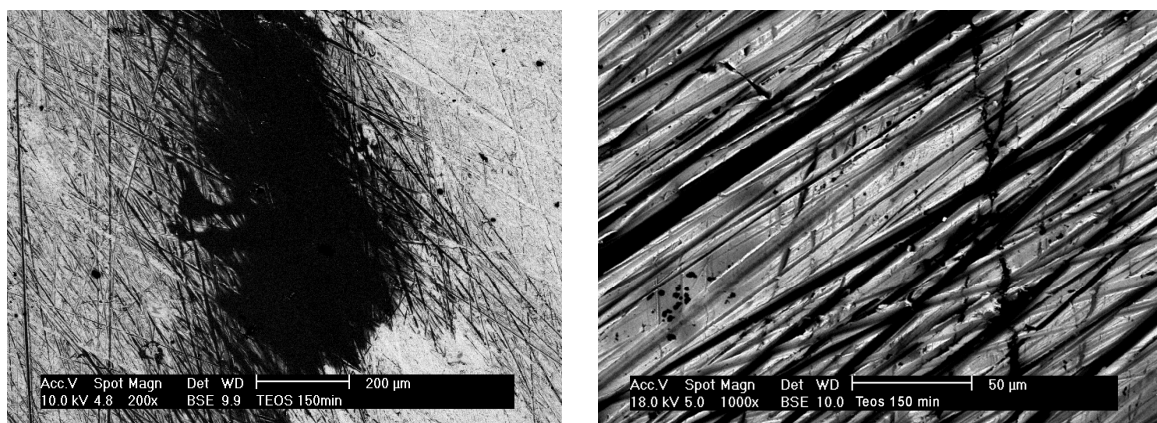


Figura 5.18. Micrografías electrónicas de barrido de una superficie de acero electrozincado recubierta con una disolución TEOS 2 en agua a pH 4 y 10 minutos de hidrólisis tras la adición de TEOS

En la micrografía a 200 aumentos se ve una zona de contraste oscuro en la región central, que corresponde con contenidos en silano del orden del 40%, mientras que la zona de contraste claro varía entre 1-2%, por lo que la distribución de éste sigue sin ser uniforme, al igual que ocurría en el caso de la disolución acuosa de MPS y a diferencia de lo observado

para las disoluciones etanol/agua. Esto puede verse en más detalle en la micrografía tomada a 1000 aumentos, donde se observa como la acumulación de silano es mayor en las marcas de lijado.

El estudio, tras el análisis composicional de cinco perfiles realizados sobre la superficie, muestra valores de intensidad de Si que varían entre 4271 y 24, como resultado de la media de los cinco perfiles. Estos resultados comparados con los obtenidos para la superficie de acero electrozincado con y sin MPS, permiten confirmar la presencia de delgadas capas de silano sobre la superficie metálica al igual que ocurría para el caso del recubrimiento con MPS; aunque una vez más, no es posible confirmar la presencia de una mayor cantidad de silano sobre la superficie al trabajar con la disolución de TEOS 2, debido a la falta de uniformidad del recubrimiento como se puede ver en la Figura 5.19, donde se observa como la presencia de defectos da lugar a importantes aumentos de la intensidad de la señal del silicio.

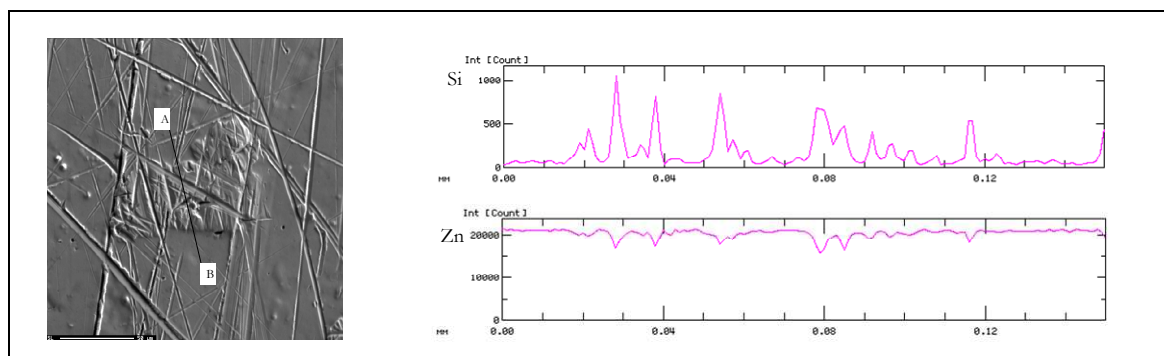


Figura 5.19. Micrografía electrónica que muestra la línea sobre la que se ha llevado a cabo el análisis composicional sobre una muestra de acero electrozincado recubierta con la disolución TEOS 2 (izq). Perfil de análisis composicional de Si y Zn (drcha)

5.2.3. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL

Tal y como se ha observado en el caso de las películas preparadas a partir del silano MPS, tanto en disolución acuosa (apartado 4.2.3) como en disolución etanol/agua (apartado 4.6.3), la presencia de disolventes orgánicos y el grado de entrecruzamiento de las películas de silano juega un papel muy importante en los valores de energía superficial.

En la Figura 5.20 se presentan los valores medios de ángulo de contacto con agua desionizada y diiodometano sobre superficies silanizadas, a partir de disoluciones acuosas de TEOS 2, para distintos tiempos de hidrólisis tras la adición de TEOS (+10 min, y +7, +15 y +30 días). Como se observa en esta figura, los valores iniciales de ángulo de contacto con

agua son muy similares a los obtenidos para las películas preparadas a partir de la disolución acuosa de MPS (Figura 4.40).

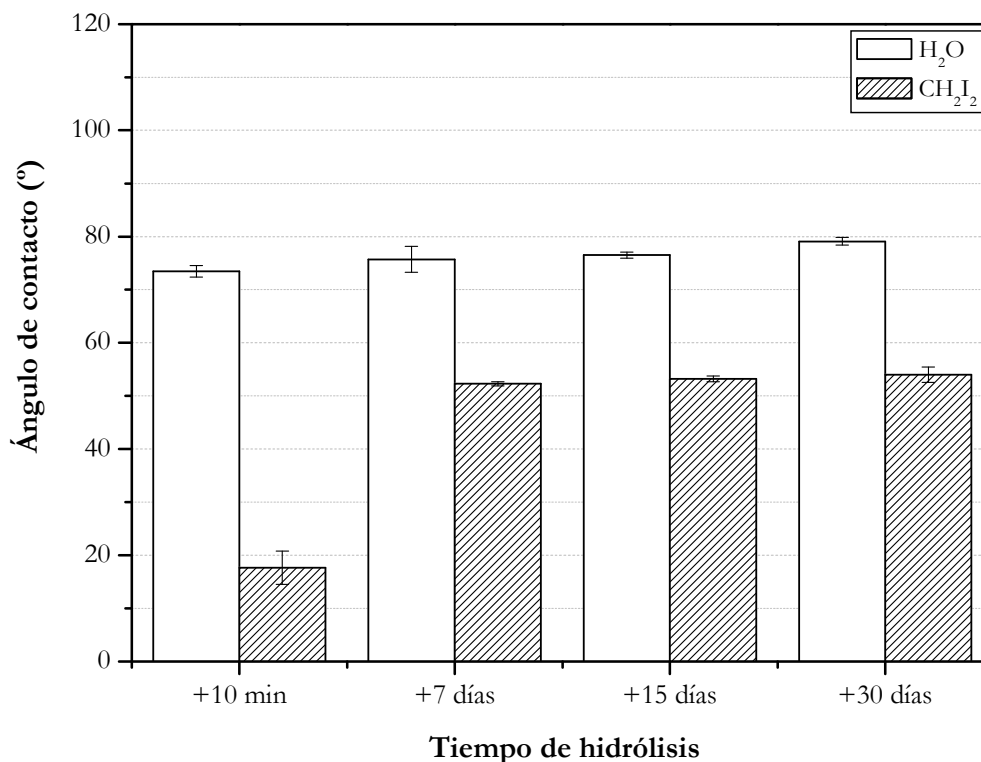


Figura 5.20. Valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano formado a partir de la disolución TEOS 2 (relación MPS/TEOS (10/3)) para distintos tiempos de hidrólisis tras la adición de TEOS (+10 min, y +7, +15 y +30 días)

Al aumentar el tiempo de hidrólisis, se observa un pequeño aumento del ángulo formado por el agua, aunque son ligeramente inferiores a los obtenidos para las películas formadas a partir de las disoluciones acuosas. Las diferencias más importantes se han encontrado para el ángulo de contacto formado con el diiodometano a los 10 min de añadir TEOS.

Los resultados obtenidos para las componentes de la energía superficial de películas preparadas a partir de la disolución TEOS 2 para estos mismos tiempos (Figura 5.21) son coherentes con los valores de ángulo de contacto. Para +10 min, el valor de energía superficial total es ligeramente superior al obtenido para las películas preparadas a partir de la disolución con MPS (a los 150 min de hidrólisis), lo cual se debe a un aumento de la componente dispersiva, coincidiendo con las variaciones observadas en los valores de ángulo de contacto. El aumento de la componente dispersiva se debe a un aumento del

entrecruzamiento y, en consecuencia, a una mayor contribución de aquellos grupos con carácter dispersivo (SiOSi y $\text{C}=\text{C}$).

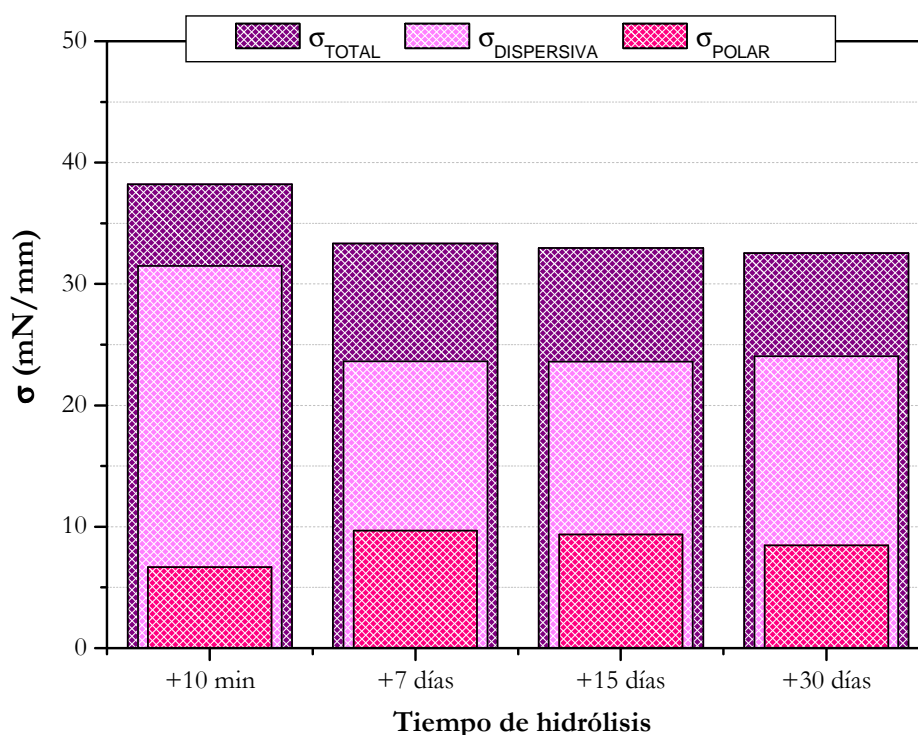


Figura 5.21. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de disoluciones TEOS 2 (para una relación MPS/TEOS (10/3)) y distintos tiempos de hidrólisis tras la adición de TEOS (+10 min, y +7, +15 y +30 días)

Para tiempos mayores se observa una disminución de la energía superficial, originada como consecuencia de la disminución de la componente dispersiva, mientras que la componente polar aumenta ligeramente y su valor es algo superior al observado para las películas preparadas a partir de las disoluciones con MPS. Esta misma tendencia, aunque mucho menos acusada, ya se había observado en el caso de las películas preparadas con las disoluciones de MPS, donde se observaba una disminución de la energía superficial por disminución de la componente dispersiva con el tiempo de hidrólisis, además de intuirse un ligero aumento de la componente polar. Estos resultados evidencian el mayor grado de entrecruzamiento en presencia de TEOS, que ya fue mencionado en los resultados analizados para el estudio mediante infrarrojo de las disoluciones y los recubrimientos. Aumentos en el entrecruzamiento ocasionaban cambios en la orientación de las funcionalidades orgánicas de las moléculas de silano, favoreciendo una orientación paralela a la superficie metálica y no perpendicular como sería de esperar. Así, si los grupos $\text{C}=\text{C}$ de las cadenas de silano dejan de estar orientados hacia donde la interacción con el adhesivo es máxima, se produce una

disminución de la componente dispersiva y un aumento de la componente polar como consecuencia de la mayor contribución aportada por los grupos O=C-O. En función del grado en el que se produzca este cambio de orientación, la unión entre el adhesivo y el silano va a estar más o menor favorecida, lo que tendrá su efecto sobre la respuesta a adhesión.

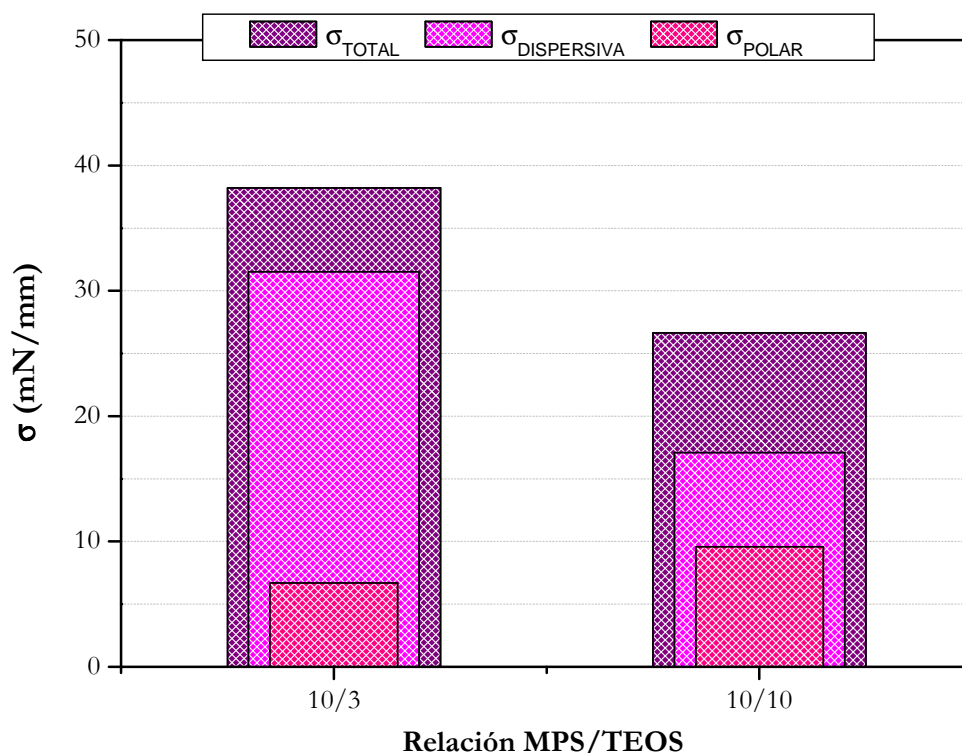


Figura 5.22. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado con recubrimiento silano a partir de disoluciones TEOS 2 con distintas relaciones MPS/TEOS (10/3 y 10/10)

De igual forma, se ha llevado a cabo el análisis de la energía superficial de películas formadas a partir de disoluciones TEOS 2 con distintas relaciones MPS/TEOS (10/3 y 10/10). Los resultados obtenidos siguen la misma tendencia explicada hasta el momento. Para contenidos altos de TEOS (10/10), la disminución de la energía superficial es comparable a la observada para altos tiempos de hidrólisis en las películas formadas a partir de la disolución 10/3. En el caso de la película 10/10, el contenido total de silano (MPS + TEOS) en la disolución es del 2%, igual que el de una de las películas preparadas a partir de la disolución acuosa de MPS (Figura 4.41). Sin embargo, las diferencias observadas en cuanto a energía superficial son muy significativas, hecho que se atribuye al mayor entrecruzamiento producido por la presencia de TEOS en la disolución.

Finalmente, se muestran los valores de ángulo de contacto con el adhesivo Loctite 638 y Loctite 243 sobre una superficie de acero electrozincado silanizada con la disolución TEOS

2 (Figura 5.23). Al igual que para el MPS (Figuras 4.44 y 4.82), se observa que el empleo de estos recubrimientos silano mejora la capacidad de mojado con los adhesivos anaeróbicos con respecto a las mismas superficies sin silanizar (Figura 4.39).

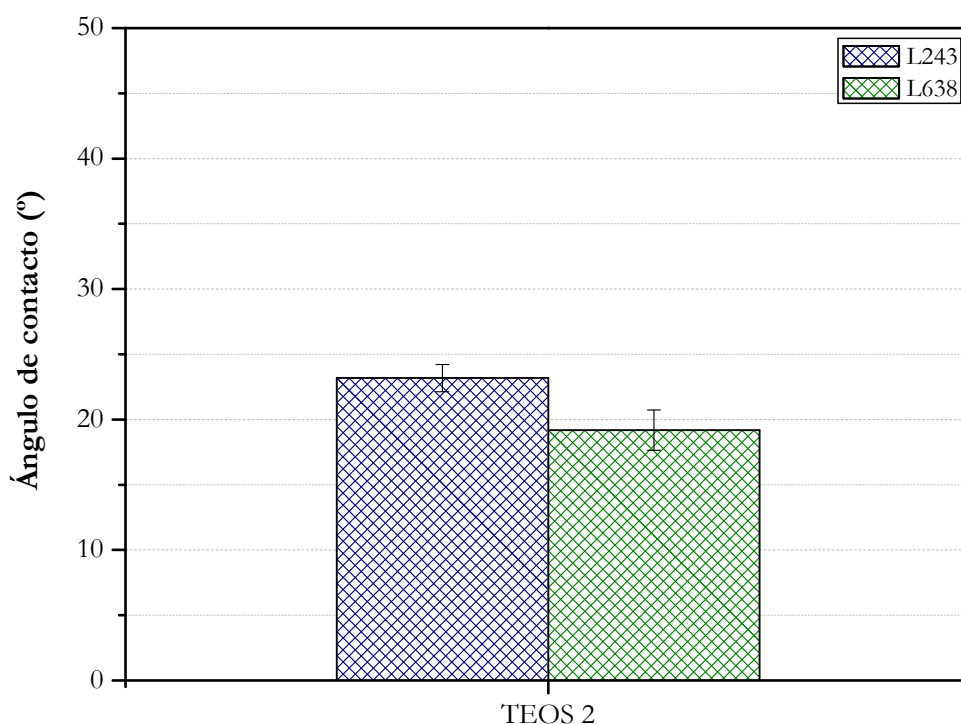


Figura 5.23. Valores de ángulo de contacto obtenidos con los adhesivos anaeróbicos Loctite 638 (L638) y Loctite 243 (L243) sobre una superficie silanizada con la disolución TEOS 2

5.2.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

El mayor entrecruzamiento que se produce en las películas de silano por la presencia de TEOS debe reflejar una mejor respuesta a corrosión de las superficies electrozincadas que la proporcionada por las películas preparadas a partir de la disolución de MPS.

En la Figura 5.24 se muestran las curvas de polarización obtenidas para las películas preparadas desde disoluciones con distintas relaciones MPS/TEOS. Se observa una disminución de la i_{corr} al aumentar el contenido en TEOS (Tabla 5.3). Además, esta intensidad de corrosión es inferior a la observada para la superficie de acero electrozincado (Tabla 4.5), y para estas mismas superficies silanizadas con la disolución acuosa de MPS (Tabla 4.6 y 4.7). Los E_{corr} se hacen ligeramente más anódicos que el de la superficie sin silanizar. Estos resultados pueden indicar un mecanismo de inhibición mixto, característico de los inhibidores orgánicos¹⁴.

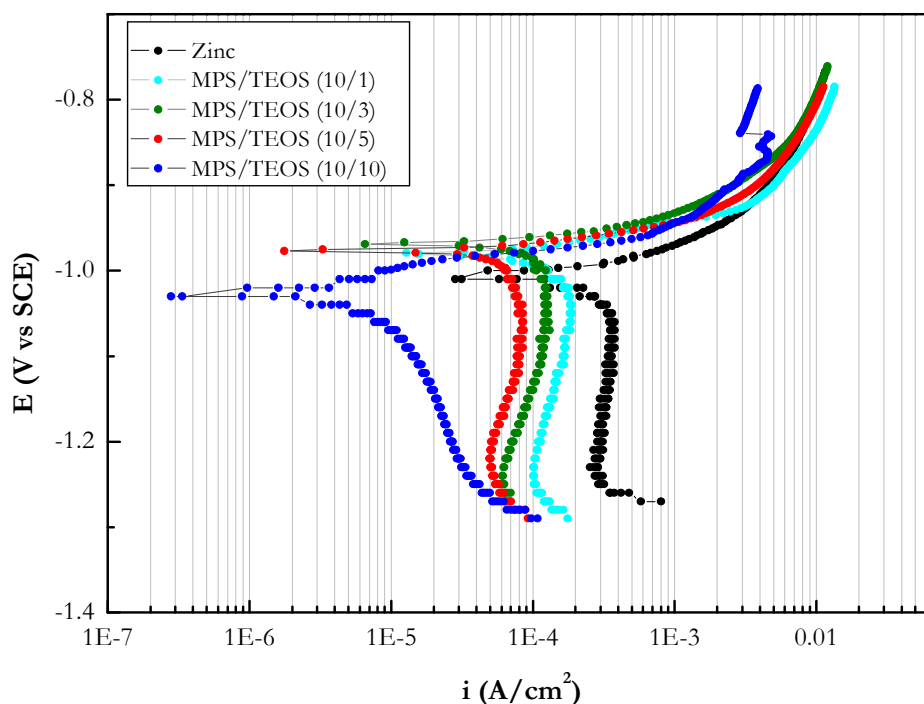


Figura 5.24. Curvas de polarización de superficies de acero electrozincado recubierto con disoluciones de TEOS 2, con distintas relaciones MPS/TEOS (10/1, 10/3, 10/5 y 10/10), en disolución NaCl 0.6 M saturada con O₂

En vista de los resultados obtenidos en corrosión y los que se mostrarán posteriormente en los ensayos mecánicos, se ha decidido trabajar con la disolución con una relación MPS/TEOS (10/3), con el fin de estudiar como afecta el tiempo de hidrólisis de la disolución de silano al comportamiento a corrosión del acero electrozincado silanizado. Las curvas de polarización obtenidas para los distintos tiempos de hidrólisis se muestran en la Figura 5.25.

Tabla 5.3. Parámetros de corrosión en NaCl 0.6 M del acero electrozincado silanizado con una disolución acuosa a pH 4 de MPS/TEOS para distintas relaciones MPS/TEOS

	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
MPS/TEOS (10/1)	-965	180
MPS/TEOS (10/3)	-968	123
MPS/TEOS (10/5)	-970	79
MPS/TEOS (10/10)	-1030	6

Al igual que se ha observado para el recubrimiento preparado a partir de la disolución de MPS, aumentos del tiempo de hidrólisis de la disolución a partir de la cual se prepara el recubrimiento, dan lugar a una disminución de la i_{corr} , lo cual es debido al mayor

entrecruzamiento de la película formada sobre la superficie, llegando a obtenerse valores de i_{corr} muy similares a los obtenidos sobre superficies con Cr (VI) (Tabla 4.5).

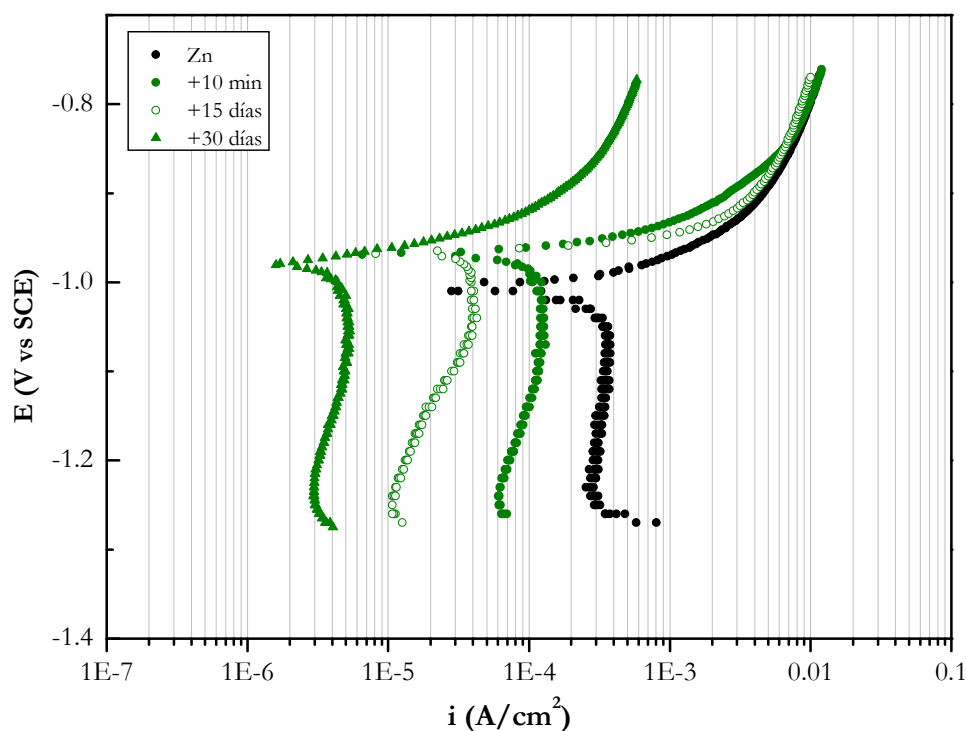


Figura 5.25. Curvas de polarización de superficies de acero electrozincado recubiertas con la disolución de TEOS 2 para distintos tiempos de hidrólisis después de la adición de TEOS a la disolución de MPS (+10 min, +15 días y +30 días), en disolución de NaCl 0.6 M saturada con O_2

La adición de TEOS aporta un mayor número de grupos con los que poder entrecruzarse con la superficie, consigo mismo y con los grupos silanol del MPS, por lo que va a dar lugar a un recubrimiento silano con una mayor densidad de uniones SiOSi y/o SiOZn que el obtenido solo para el recubrimiento con MPS.

Tabla 5.4. Parámetros de corrosión en NaCl 0.6 M del acero electrozincado silanizado con una disolución acuosa a pH 4 de MPS/TEOS para distintos tiempos de hidrólisis (+10 min, y +15 y +30 días)

Tiempo hid	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
+ 10 min	-968	123
+15 días	-966	14
+ 30 días	-978	5

Según los estudios realizados por Zhu^{15,16}, la resistencia a corrosión ofrecida por bis-silanos es superior a la ofrecida por mono-silanos, como consecuencia del mayor número de

uniones dentro del propio silano y con la superficie, al proporcionar cada molécula de silano, en lugar de tres grupos hidrolizables, seis. Por lo tanto, para un mismo tiempo de hidrólisis, el entrecruzamiento es mayor en el caso de la adición de TEOS a la disolución de MPS y eso, como se puede ver en las Figuras 4.47 y 5.25 proporciona una mayor resistencia a corrosión. Esto es constatado por los resultados reflejados en la Tabla 5.4 donde se presentan los valores de i_{corr} y E_{corr} .

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYOS MECÁNICOS

Como se pudo ver en el Capítulo IV, la aplicación de recubrimientos silano preparados a partir de disoluciones acuosas de MPS mejora considerablemente la resistencia de las uniones adhesivas con respecto a los recubrimientos electrozincados con Cr (III) y Cr (VI), y por supuesto, esta mejora se extiende también con respecto a los recubrimientos electrozincados sin cromo.

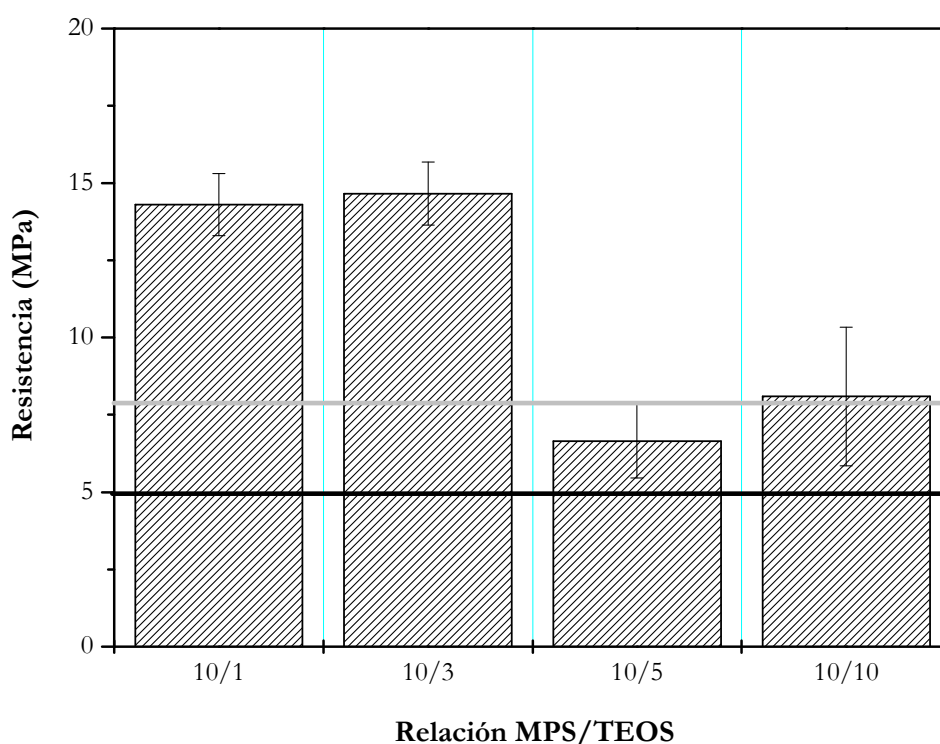


Figura 5.26. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el adhesivo anaeróbico Loctite 638, sobre adherentes de acero electrozincado recubiertos con la disolución TEOS 2

Las líneas horizontales que aparecen en estas gráficas corresponden a los valores medios de resistencia a cizalla por tracción para uniones adhesivas a solape simple preparadas

a partir de adherentes de acero electrozincado con un pasivado con Cr (VI) (línea gris) y sin pasivado (línea negra).

Tal y como se observa en la Figura 5.26 para distintas relaciones MPS/TEOS, el empleo de estos recubrimientos da lugar a una importante mejora de la resistencia a cizalla con respecto a lo observado en adherentes de acero electrozincado y acero electrozincado con un pasivado con Cr (VI). Además, se comprueba como bajas cantidades de TEOS (relación 10/1 y 10/3) proporcionan valores de resistencia ligeramente inferiores a los obtenidos para el recubrimiento preparado a partir de la disolución acuosa de MPS al 1% (Figura 4.50). Esto puede deberse a que el tiempo durante el cual el TEOS ha sido hidrolizado junto al MPS no ha sido suficiente como para proporcionar una película con un adecuado entrecruzamiento. Además, en el Apartado 5.1.2, donde se ha estudiado la hidrólisis de esta disolución mediante RMN, se ha visto como a los 10 min de adicionar TEOS a la disolución de MPS, se produce un desplazamiento hacia la formación de especies sin hidrolizar (grupos alcoxi) procedentes del MPS. Este es el mismo tiempo en el que se han silanizado los adherentes de acero electrozincado para las distintas relaciones estudiadas, lo que puede estar dando lugar a una falta de estabilidad de la película.

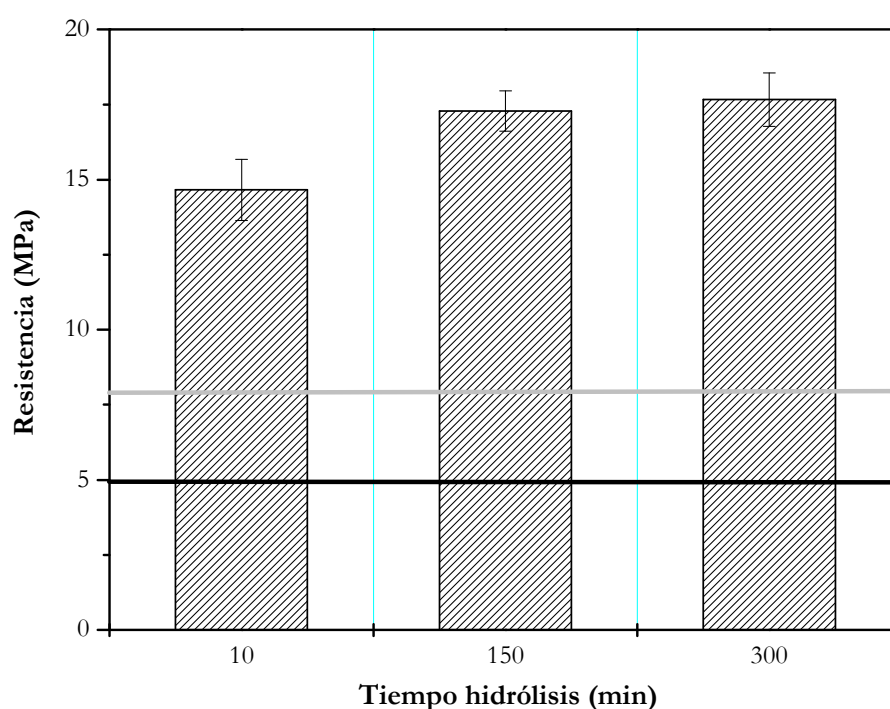


Figura 5.27. Resistencia a tracción y a cizalla por tracción de uniones adhesivas, sobre adherentes de acero electrozincado recubiertos con la disolución TEOS 2 para bajos tiempos de hidrólisis

Para cantidades mayores de TEOS (10/5 y 10/10), se observa una disminución importante de la resistencia adhesiva. Como ya se explicó en el capítulo anterior, aumentos en

el porcentaje en silano de la disolución utilizada dan lugar a una disminución de la resistencia a adhesión, como consecuencia de una mayor cantidad de silano sobre la superficie metálica.

A partir de estos resultados, se ha seleccionado la disolución con una relación (10/3) como la más adecuada para continuar con el estudio. Esta selección no solo se ha hecho en base a los resultados de adhesión, sino también a partir de los resultados de corrosión expuestos en el apartado anterior, puesto que lo que se busca es un compromiso entre ambas propiedades. Por tanto, el estudio del envejecimiento de las disoluciones de MPS/TEOS con el tiempo de hidrólisis (o almacenamiento) se hará a partir de la disolución con esta relación, y los resultados se observan en las Figuras 5.27 (para bajos tiempos de hidrólisis) y 5.28 (para altos tiempos de hidrólisis).

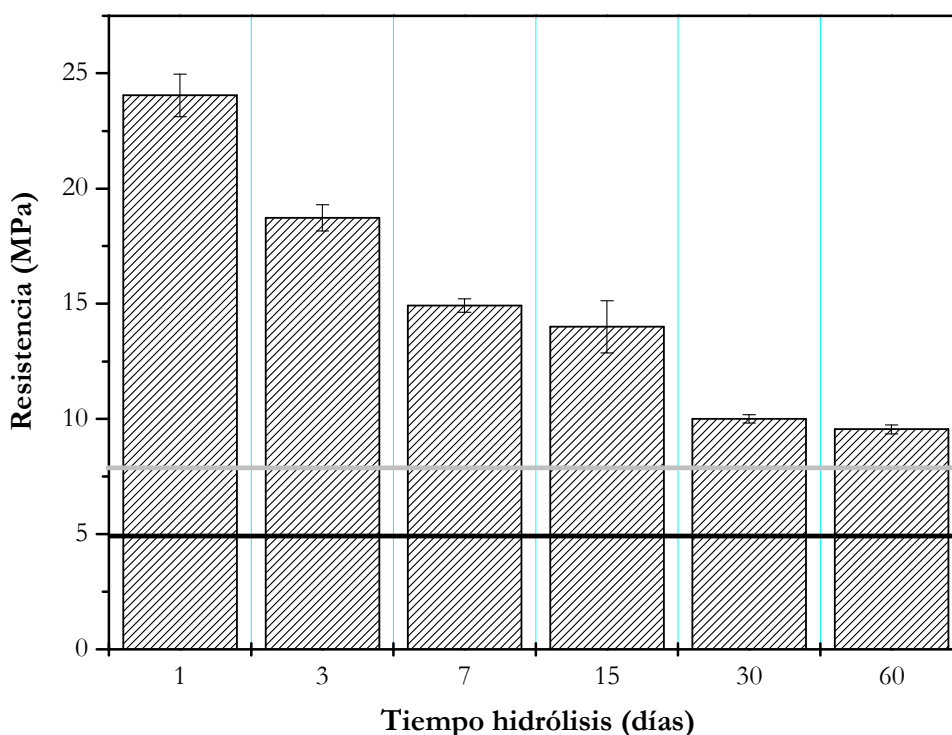


Figura 5.28. Resistencia a tracción y a cizalla por tracción de uniones adhesivas para el adhesivo anaeróbico Loctite 638, sobre adherentes de acero electrozincado recubiertos con la disolución TEOS 2 para altos tiempos de hidrólisis

Al igual que se vio en el caso de los recubrimientos preparados a partir de la disolución acuosa de MPS al 1% (Figuras 4.51 y 4.52), se produce un aumento de la resistencia adhesiva con el tiempo de hidrólisis, equiparándose los valores proporcionados a los obtenidos para el mejor de los casos de los recubrimientos preparados a partir de la disolución de MPS. Si se comparan estos resultados con los obtenidos sobre adherentes electrozincados sin silano, el valor de resistencia es tres veces superior en presencia de silano.

Para tiempos de hidrólisis mayores (Figura 5.28), se observa como para un 1 día de hidrólisis se alcanza un valor máximo de resistencia a cizalla por tracción de los obtenidos hasta el momento. A partir de ese momento, tiene lugar una disminución de la resistencia, aunque los valores obtenidos siguen siendo superiores a los observados para las uniones preparadas a partir del acero electrozincado sin pasivado y con un pasivado con Cr (VI). Esta tendencia fue igualmente observada para los recubrimientos preparados a partir de la disolución acuosa de MPS al 1%, aunque a tiempos ligeramente superiores, debido probablemente al menor grado de entrecruzamiento que se produce en la disolución de MPS, y en consecuencia, a la menor cantidad de silano sobre la superficie.

En las Figuras 5.29 y 5.30 se puede observar el porcentaje de fallo cohesivo y la superficie de adhesión de uniones adhesivas a solape simple ensayadas a cizalla por tracción, sobre superficies de acero electrozincado silanizadas con esta disolución.

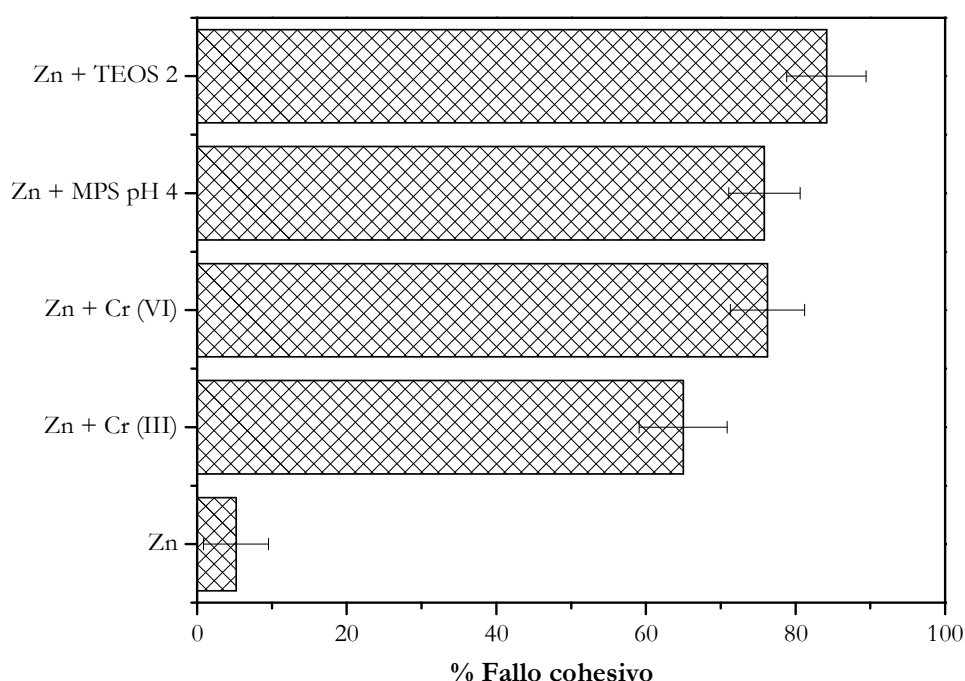


Figura 5.29. Porcentaje de fallo cohesivo en uniones a solape simple sobre los distintos adherentes de acero electrozincado

En la Figura 5.29 se observa como el empleo de recubrimientos preparados a partir de la disolución TEOS 2 sigue proporcionando un elevado porcentaje de fallo cohesivo, muy superior al obtenido por superficies electrozincadas sin silanizar y similar al de las superficies pasivadas con cromo y silanizadas con MPS. En las imágenes correspondientes a las superficies de adhesión de uniones a solape simple ensayadas a cizalla por tracción (Figura

5.30) se observa como el adhesivo está presente en una gran superficie del área de adhesión de ambos adherentes.

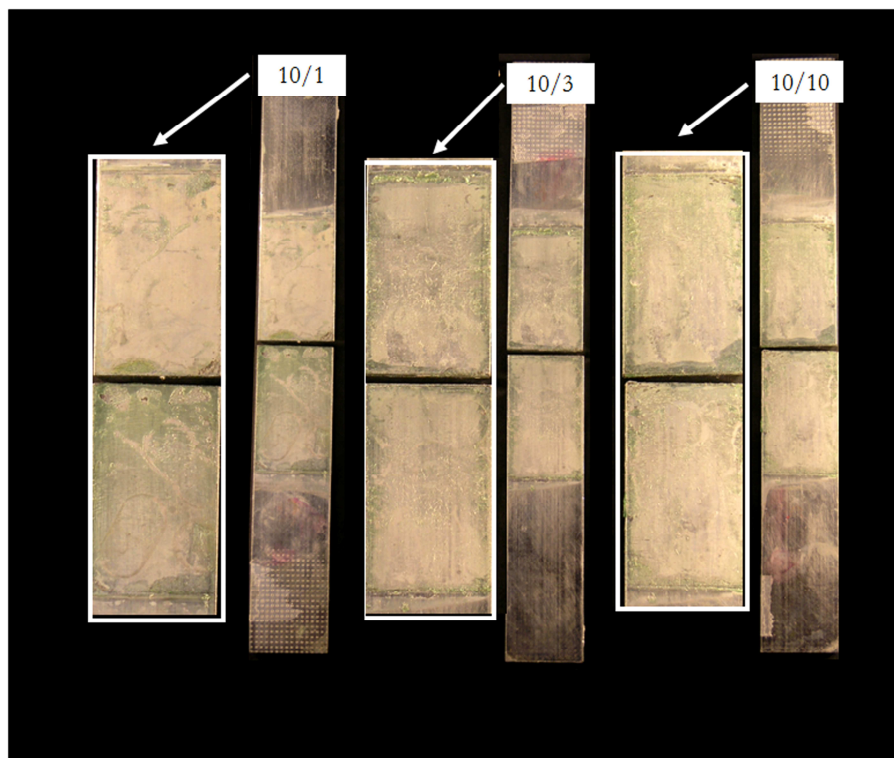


Figura 5.30. Imagen de la superficie de adhesión de uniones adhesivas ensayadas a cizalla por tracción sobre adherentes de acero electrozincados recubiertos con la disolución TEOS 2 para relaciones MPS/TEOS 10/1, 10/3 y 10/10

En la Figura 5.31 se muestran los resultados obtenidos para el ensayo de tracción sobre adherentes de acero electrozincado silanizados con la disolución de TEOS para algunas de las condiciones ya estudiadas en los ensayos de cizalla. Los resultados muestran una tendencia similar a la observada en estos últimos, aunque al ser de ensayos diferentes, la distribución de tensiones es distinta, lo que ha dado lugar a valores de resistencia inferiores a los de cizalla. Aún así, la presencia de estos recubrimientos silano ofrece una respuesta a adhesión superior o comparable a la observada con adherentes sin silanizar tanto con pasivado con Cr (VI) (línea gris) como sin él (línea negra). Coincidiendo con lo observado en cizalla, las relaciones que ofrecen una mayor resistencia son la 10/1 y 10/3, para valores mayores se observa, una vez más, una disminución de ésta como consecuencia de la mayor cantidad de silano. Aumentos del tiempo de hidrólisis o de almacenamiento de esta disolución mantienen o aumentan ligeramente la resistencia de la unión adhesiva, aunque a partir de 1 día de hidrólisis la tendencia parece marcar una disminución progresiva de estos valores, que aún así siguen

siendo comparables a los observados para los adherentes con un pasivado con Cr (VI) (Figura 5.31, línea gris).

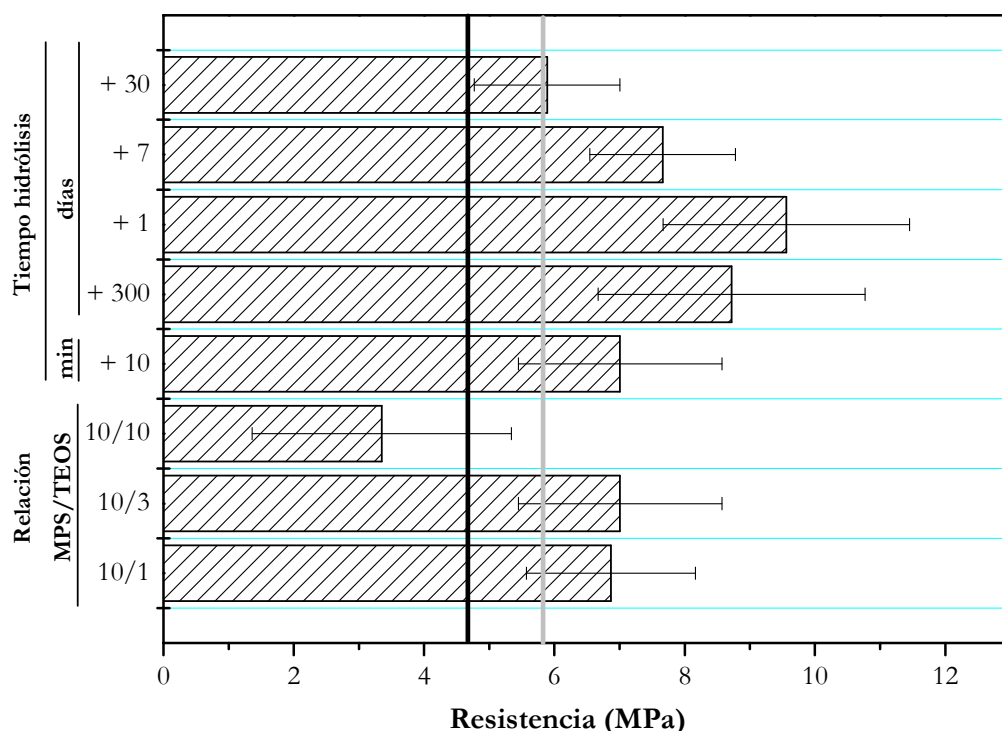


Figura 5.31. Resistencia a tracción de uniones adhesivas para el anaeróbico Loctite 683 sobre adherentes de acero electrozincado silanizados la disolución de TEOS 2 para alguna de las condiciones estudiadas en los ensayos de cizalla por tracción

Por lo tanto, el empleo de recubrimientos silano a partir de la disolución TEOS 2, proporciona una respuesta adecuada como promotores de la adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos sobre adherentes electrozincados.

5.4. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DE UNIONES ADHESIVAS TRAS SU EXPOSICIÓN EN AMBIENTES CON ALTA HUMEDAD Y TEMPERATURA

Al igual que se hizo en el caso de los recubrimientos preparados a partir de MPS, se va a evaluar la respuesta que ofrecen las uniones adhesivas preparadas a partir de los recubrimientos de TEOS 2 desarrollados, cuando estas son expuestas bajo condiciones de alta humedad y temperatura. Las condiciones establecidas para llevar a cabo este estudio han sido, una vez más, 50 °C y 95% HR y se harán sobre uniones adhesivas a solape simple.

En la Figura 5.32 se muestran los resultados de cizalla por tracción para uniones adhesivas a solape simple, preparadas a partir de adherentes recubiertos con la disolución de TEOS 2 hidrolizada durante 10 min tras adicionar TEOS, después de estar expuestas durante distintos tiempos en condiciones de alta temperatura (50 °C) y humedad (95%).

Los valores de resistencia a cizalla obtenidos son similares a los observados en las superficies con el pasivado con Cr (VI) durante los tres primeros días de exposición (Figura 4.59). A partir de ese momento, la resistencia disminuye considerablemente con respecto a lo observado para estas mismas uniones con cromo.

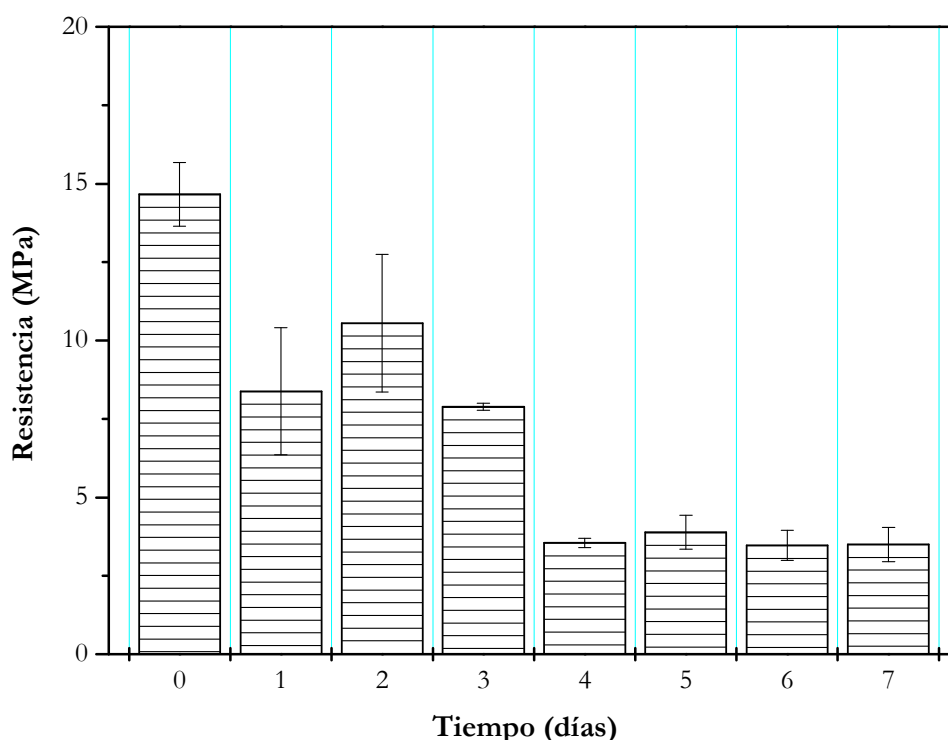


Figura 5.32. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes electrozincados recubiertos con la disolución de TEOS tras su exposición en ambientes a 50 °C y 95% HR durante distintos tiempos

Comparando estos resultados con los obtenidos para los recubrimientos de MPS, se observa una mejora en la resistencia de la unión adhesiva, debida principalmente a un aumento del entrecruzamiento causado por la presencia de TEOS. En la Figura 5.33 se muestra una imagen de la superficie de adhesión después de la rotura una vez que han sido expuestas bajo las condiciones de temperatura y humedad ya mencionadas. En las imágenes ampliadas, se ve como son necesarios 7 días de exposición hasta observar la sombra que se veía para los recubrimientos con MPS a 1 día (Figura 4.60) y que se extiende desde los bordes de la unión adhesiva y avanza hacia el interior de la misma, y que puede estar indicando la

posibilidad de acceso de agua a través de la película de MPS. Al igual que se comentó en el caso de estos recubrimientos y a partir de lo encontrado en la información bibliográfica, lo más probable es que el fallo no ocurra como consecuencia de la mayor o menor fortaleza de las uniones silano-adherente o silano-adhesivo, sino que más bien el fallo puede estar relacionado con la hidrólisis de uniones siloxano¹⁸.



Figura 5.33. Imagen de la superficie de adhesión de uniones adhesivas ensayadas a cizalla por tracción sobre adherentes de acero electrozincado recubiertos con la disolución TEOS 2 y envejecidos a 50 °C y 95% HR durante distintos tiempos (3 y 7 días)

Al igual que en el caso del MPS, se ha llevado a cabo el análisis de la superficie silanizada con la disolución TEOS 2 tras su exposición bajo las condiciones de temperatura y humedad seleccionadas. En la Figura 5.34 se muestra la micrografía correspondiente a una de estas superficies tras 10 días de exposición. No se observa la aparición de óxidos de zinc, por lo que parece que en ningún momento el agua ha estado en contacto directo con la película electrozincada, luego el fallo de las uniones adhesivas tiene que estar relacionado con la hidrólisis de los grupos SiOSi^{17-19} , sin llegar a afectar en ningún momento a las uniones SiOZn .

Esto indica que la película de silano sí está actuando como barrera que dificulta el acceso de agua hacia la superficie electrozincada, de tal forma que el fallo de uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes metálicos unidos por medio de un adhesivo

anaeróbico y expuestas bajo estas condiciones ambientales no se produce por rotura de uniones SiOZn y en consecuencia, por el contacto directo entre el agua y el zinc, sino por rotura de las uniones SiOSi. El mayor grado de entrecruzamiento de la película de silano formada al adicionar TEOS a la disolución de MPS hace que el fallo de estas uniones por hidrólisis de los grupos SiOSi ocurra a tiempos mayores a los observados para el recubrimiento de MPS.

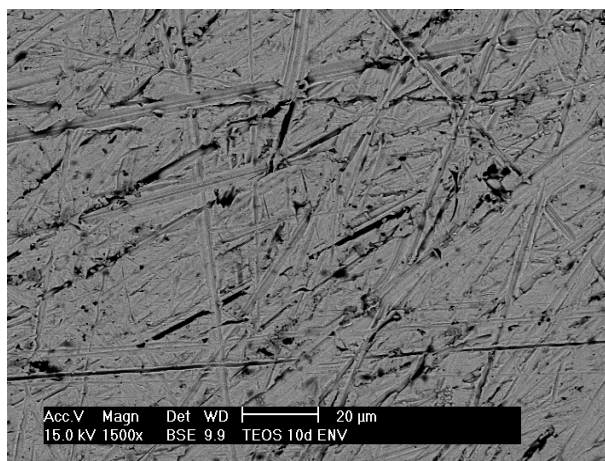


Figura 5.34. Micrografía electrónica de barrido de una superficie de acero electrozincado con recubrimiento con TEOS 2 tras su exposición bajo ambientes con alta temperatura (50 °C) y humedad (95%) durante 10 días

Por lo tanto, para los recubrimientos preparados a partir de disoluciones acuosas de TEOS 2, se puede concluir que la respuesta a adhesión que ofrecen es muy superior a la observada para los recubrimientos electrozincados con y sin cromo y similar a la obtenida para las películas preparadas a partir de MPS (Figura 4.59). El mayor grado de entrecruzamiento que ofrecen estos recubrimientos, minimiza la posibilidad de fallo de la película de silano por hidrólisis de las uniones SiOSi y en consecuencia, de la unión adhesiva.

5.5. CONCLUSIONES

- El tiempo al que se observa la completa desaparición de los grupos alcoxi, durante la hidrólisis de cada uno de los silanos por separado, es muy similar en ambos casos, aunque para el TEOS, la pérdida del primero de los grupos alcoxi es mucho más rápida que la pérdida del primero de los grupos alcoxi del MPS.

- Los grupos silanol formados a partir de la hidrólisis del MPS son estables en la disolución durante mucho más tiempo que los grupos silanol formados a partir de la disolución solo con TEOS, observándose un mayor grado de condensación en el caso de esta última disolución.

- La hidrólisis conjunta de ambos silanos provoca un aumento en la velocidad de hidrólisis, que afecta principalmente a la pérdida del primero de los grupos alcoxi, aunque los tiempos finales a los que se produce la desaparición de todas las señales debidas a grupos sin hidrolizar es similar. El comportamiento de la disolución TEOS 2 es más parecido al observado para la disolución preparada solo a partir del MPS, lo que indica que es este silano el que condiciona el comportamiento del conjunto de la disolución. Los fenómenos de condensación son más importantes cuando el silano TEOS está presente en la disolución.

- A partir de FTIR-RA es posible confirmar la presencia de MPS y TEOS sobre la superficie de acero electrozincado, así como comprobar que el grado de entrecruzamiento de esta película sobre la superficie es mayor a partir de la disolución MPS/TEOS que a partir de la disolución solo con MPS.

- Aumentos en el tiempo de almacenamiento de la disolución de TEOS 2, a partir de la cual se forma el recubrimiento, dan lugar a aumentos en la cantidad de silano presente sobre la superficie. De igual forma, se observa como aumentos en el tiempo dan lugar a películas más entrecruzadas, con un mayor grado de condensación.

- El análisis por MEB revela que las películas de silano formadas sobre la superficie de acero electrozincado a partir de esta disolución, se caracterizan por una importante falta de homogeneidad, produciéndose una mayor acumulación del mismo sobre defectos superficiales, al igual que se observaba para los recubrimientos formados a partir de la disolución acuosa de MPS.

- El estudio del comportamiento frente a corrosión de las superficies de acero electrozincado revela que aumentos en la relación MPS/TEOS y en el tiempo de almacenamiento de la disolución dan lugar a una disminución de la velocidad de corrosión de estas superficies mayor que la observada para los recubrimientos preparados a partir de la disolución solo con MPS. El tratamiento de la superficie electrozincada con silano inhibe su corrosión y su efecto es mayor al aumentar el entrecruzamiento de la película de silano, y en consecuencia, al aumentar la cantidad de silano sobre la misma.

- Los recubrimientos silano, sobre adherentes de acero electrozincado preparados a partir de la disolución TEOS 2, ofrecen una buena respuesta como promotores de la adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos, proporcionando resultados muy superiores a los observados para los recubrimientos de acero electrozincado con un pasivado con cromo, y similar a los ofrecidos en adherentes silanizados con la disolución acuosa de MPS a pH 4, dando lugar a superficies de rotura altamente cohesivas.

- Las relaciones MPS/TEOS óptimas para la preparación de recubrimientos a partir de disoluciones acuosas de estos silanos a pH 4 varía entre 10/1-10/3. Relaciones mayores dan lugar a recubrimientos que proporcionan valores de resistencia de las uniones adhesivas muy inferiores como consecuencia, bien de una débil interfase silano-superficie metálica, o bien por el aumento de la cantidad de silano sobre la superficie y su efecto sobre la orientación de las moléculas de silano.

- Los tiempos de hidrólisis o almacenamiento óptimos para la utilización de estas disoluciones disminuyen con respecto a lo observado para la disolución acuosa de MPS, debido a que en presencia de TEOS se favorecen los fenómenos de condensación en la disolución, y eso hace disminuir el número de grupos silanol disponibles para formar una interfase silano-superficie metálica fuerte.

- La adhesión de uniones preparadas a partir de adherentes de acero electrozincado silanizados con la disolución TEOS 2, tras su exposición en ambientes con una temperatura y humedad altas (50 °C y 95% HR), es muy superior a la proporcionada por los recubrimientos con MPS y similar a la obtenida en recubrimientos pasivados con Cr (VI) expuestos bajo estas condiciones durante 3 días, teniendo lugar el fallo de las uniones adhesivas como consecuencia de la hidrólisis de las uniones siloxano.

5.6. REFERENCIAS

- ¹ H. Schmidt. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Journal Non-Crystalline Solids* **73** (1985) 681-691
- ² R.J. Hook. A ²⁹Si NMR study of the sol-gel polymerization rates of substituted ethoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **195** (1996) 1-15
- ³ J. Sánchez, S.E. Rankin, A.V. McCormick. ²⁹Si NMR kinetic study of tetraethoxysilane and ethyl-substituted ethoxysilane polymerization in acidic conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **35** (1996) 117-129
- ⁴ Z. Olejniczak, M. Leczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa. *Journal of Molecular Structure* **774-747** (2005) 465-471
- ⁵ L. Téllez, F. Rubio, R. Peña-Alonso, J. Rubio. Seguimiento por espectroscopía infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilacato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **43** (2004) 883-890
- ⁶ L.J. Bellamy. *The infra-red spectra of complex molecules*. Methuen & Co. Inc. London (1954)
- ⁷ A.L. Smith. *Infra-red spectra-structure correlation for organosilicon compounds*. *Spectrochimica Acta* **16** (1960) 87-105
- ⁸ D.R. Anderson. *Infra-red, Raman and Ultraviolet spectroscopy*. A.L. Smith (Ed). Wiley Interscience. New York (1974)
- ⁹ P.J. Launer. *Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations*. Laboratory for Materials, Inc. Burnt Hills. New York. Reprinted from *Silicone compounds Register and review*. Edited by B. Arkles (Ed). Petrarch Systems (1987)
- ¹⁰ D. Zhu. *Corrosion protection of metals by silane surface treatment*. PhD Thesis. University of Cincinnati (2002)
- ¹¹ X. Zhang, Y. Wu, S. He, D. Yang. Structural characterization of sol-gel composites using TEOS/MEMO as precursors. *Surface & Coatings Technology* **201** (2007) 6051-6058

- ¹² E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez. Determinación estructural de compuestos orgánicos. Ed. Masson. Barcelona (2005)
- ¹³ Y. Sheen, W. Chang, W. Chen, Y. Chang, Y. Huang, F. Chang. Non-fluorinated superamphiphobic surfaces through sol-gel processing of methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. *Materials Chemistry and Physics* **114** (2009) 63-68
- ¹⁴ J.A. González. Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Capítulo XIV. Los inhibidores de corrosión: su evaluación por métodos electroquímicos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid (1989)
- ¹⁵ D. Zhu, W.J. van Ooij. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. *Corrosion Science* **45** (2003) 2163-2175
- ¹⁶ D. Zhu, W.J. van Ooij. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science* **45** (2003) 2177-2197
- ¹⁷ D. Olmos, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Baselga. Hydrolytic damage study of the silane coupling region in coated silica microfibres: pH and coating type effects. *Journal of Materials Processing Technology* **143-144** (2003) 82-86
- ¹⁸ D. Olmos, R. López-Morón, J. González-Benito. The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface. *Composites Science and Technology* **66** (2006) 2758-2768

Capítulo VI

EMPLEO DE UN SILANO BIS-SULFURO (DS) y MPS, MEDIANTE UN PROCESO EN DOS ETAPAS, SOBRE ADHERENTES ELECTROZINCADOS EXENTOS DE CROMO

Capítulo VI:

EMPLEO DE RECUBRIMIENTOS CON UN SILANO BIS-SULFURO (DS) Y EL MPS, MEDIANTE UN PROCESO EN DOS ETAPAS, SOBRE ADHERENTES ELECTROZINCADOS EXENTOS DE CROMO

En el capítulo anterior se ha comprobado como el empleo de recubrimientos silano, preparados a partir de la disolución de MPS a la que se le adiciona TEOS, da lugar a uniones adhesivas que al ser expuestas bajo condiciones de alta temperatura y humedad, ofrecen una respuesta a adhesión superior a la observada en el caso de estos mismos recubrimientos sin TEOS. Aún así, la respuesta de estas uniones sigue siendo inferior a la observada en el caso de las uniones preparadas con adherentes con Cr (VI), cuando los tiempos de exposición son altos. Por ello, se plantea la preparación de un nuevo tipo de recubrimientos basados en la combinación de un bis-silano y el MPS, mediante un proceso de preparación en dos etapas.

Diversas investigaciones han demostrado que los llamados bis-silanos $((R_1O)_3SiXSi(OR_1)_3)$, donde R_1 es un grupo alcoxi hidrolizable y X la funcionalidad orgánica), juegan un papel superior al ofrecido por los mono-silanos $(XSi(OR_1)_3)$, siendo OR_1 un grupo alcoxi hidrolizable y X la funcionalidad orgánica) en la protección de superficies metálicas, sobre todo cuando su empleo se combina con tratamientos con mono-silanos¹. Hasta el momento, las investigaciones llevadas a cabo con bis-silanos se han basado en el estudio de un silano bis-amino^{2,3}, uno bis-sulfuro^{4,5} y el bis-1,2-[trietoxisilil]etano^{6,8}. De los dos primeros, se han realizado estudios de cada uno de ellos por separado y mezclas de ambos⁷, y del tercero se ha estudiado su comportamiento junto con el de un mono-silano⁸. Ooi^{9,10} ha sido uno de los primeros investigadores en trabajar con bis-silanos, para mejorar la resistencia a corrosión sobre superficies metálicas. Estudió el efecto del empleo de disoluciones de silano bis-sulfuro y silano bis-amino, ambas para porcentajes en silano del 5%, a valores de pH de 6.5 y 7.5 en disolución etanol/agua y metanol/agua respectivamente. A partir de estas disoluciones, observó como eran necesarios tiempos de hidrólisis superiores a 50 h para tener una cantidad suficiente de grupos silanol como para poder formar una película de silano

adecuada¹¹. Estos estudios muestran como el empleo del silano bis-amino no ofrece una buena resistencia a corrosión, como consecuencia del alto carácter hidrofílico que proporciona a la superficie y la capacidad de protonación de los grupos amino, lo que provoca una fuerte atracción de aniones, como por ejemplo los cloruros, cuyo ingreso en la película provoca la destrucción de uniones Si-O-Metal. Esto no ocurre con el empleo de recubrimientos formados a partir de silanos con carácter hidrofóbico, como el bis-sulfuro, aunque éste presenta una pobre mojabilidad sobre determinadas superficies, como las de zinc, formando películas que no ofrecían una cobertura completa de la superficie⁷. La solución que ofrecieron a este problema consistió en el empleo combinado de recubrimientos bis-sulfuro con recubrimientos bis-amino, lo que hacía mejorar de manera considerable la resistencia a corrosión en superficies de acero electrozincado.

Poumi⁸ estudió la idoneidad de usar agentes de acoplamiento silano como promotores de la adhesión entre pinturas y acero galvanizado, obteniendo los mejores resultados al utilizar un método en dos pasos, donde se combina el tratamiento de un mono-silano sobre una superficie tratada con el bis-silano.

Hasta el momento, el empleo de bis-silanos sobre superficies metálicas se ha centrado en el estudio de su comportamiento frente a la corrosión. Estos bis-silanos proporcionan resultados superiores a los ofrecidos por los mono-silanos y mejoran sus propiedades cuando se emplean combinados. En la mayoría de los casos anteriormente citados, las disoluciones se preparan a partir de bis-silanos en presencia de altas cantidades de disolvente orgánico (etanol) a pH 6^{4,512}. Por este motivo, el presente estudio se centra en las disoluciones a pH 6, con el fin de comprobar si el buen comportamiento atribuido hasta el momento a los recubrimientos anticorrosión, es también observado cuando la aplicación final a la que se destina el recubrimiento es la preparación de una unión adhesiva anaeróbica.

Por ello, los objetivos que se pretenden alcanzar en este capítulo son los siguientes:

1) Evaluar la velocidad de hidrólisis y la estabilidad de las disoluciones etanol/agua del silano DS a pH 6 para distintas relaciones etanol/agua mediante FTIR-ATR. Así, se pueden determinar de forma rápida y sencilla las condiciones óptimas para silanizar una superficie.

2) Caracterizar las películas de silano DS para una relación etanol/agua (99/1) a pH 6 y 4, y comparar las películas anteriores con las formadas a partir del proceso en dos etapas (DS

+ MPS), mediante FTIR-RA, medidas de ángulo de contacto, microscopía electrónica de barrido y curvas de polarización.

3) Evaluar el efecto combinado, como promotor de la adhesión, de estos recubrimientos (DS a pH 6 y 4 + MPS), para relaciones etanol/agua (99/1 y 20/80) de la disolución de silano DS mediante ensayos mecánicos en uniones adhesivas. Estudiar la estabilidad de la disolución del silano DS en función del tiempo.

4) Evaluar el comportamiento de la unión adhesiva tras su exposición bajo condiciones de temperatura y humedad agresivas (50 °C y 95% HR).

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES DE SILANO DS

6.1.1. ESTUDIO DE LA HIDRÓLISIS DE UN SILANO BIS-SULFURO (DS) EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN ETANOL/AGUA MEDIANTE FTIR-ATR

El espectro ATR del DS puro se muestra en la Figura 6.1, así como la asignación correspondiente a cada una de las bandas, que será detallada a continuación y se resume en la Tabla 6.1.

Al igual que ocurría en el caso del MPS, las bandas observadas en los espectros se han dividido en dos grupos: las que se van a hidrolizar y las que no lo harán. Las bandas de absorción a 2971, 2920, 2892, 1389, 1294 y 1166 cm^{-1} se han atribuido a la vibración de tensión del enlace C-H para los grupos etoxi. La banda a 1242 cm^{-1} es asignada a los modos de absorción C-H en uniones $\text{CH}_2\text{S}^{13,14}$. Las bandas a 1104, 1075, 958 y 783 cm^{-1} han sido asociadas con la absorción de los grupos etoxi-silano (SiOC), estando relacionadas con los modos de tensión y deformación¹⁵⁻¹⁹. Estas últimas son las bandas hidrolizables y han de desaparecer como consecuencia de la hidrólisis del DS.

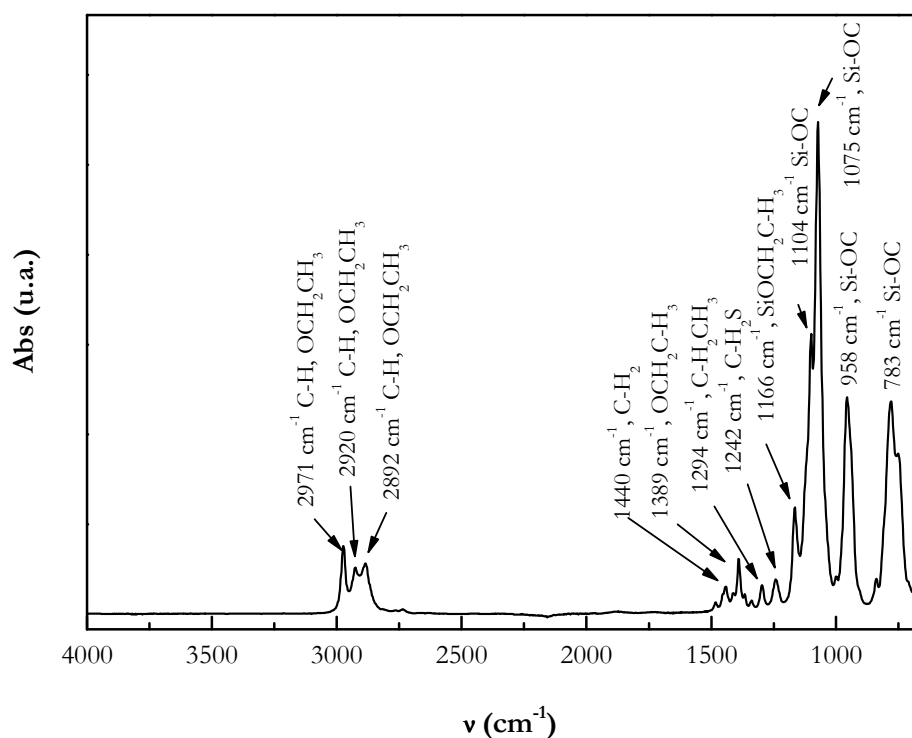


Figura 6.1. Espectro FTIR-ATR del DS puro

Tabla 6.1. Asignación de las bandas de infrarrojo para el silano DS

Posición de la banda (cm^{-1})	Asignación
2971	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
2920	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
2892	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
1452	C-H, CH_2
1440	C-H, CH_2
1389	C-H, $\text{SiOC-H}_2\text{CH}_3$
1294	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{C-H}_3$
1242	C-H, $\text{C-H}_2\text{S}$
1166	C-H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
1104	Si-O-C, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
1075	Si-O-C, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
990-940	Si-O-C, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
970-940	Si- CH_2 -
780	Si-O-C, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$
470	S-S

En todos los casos que se estudian a continuación, se parte de una disolución al 1% de silano DS a pH 6, para distintas relaciones etanol/agua (99/1, 50/50 y 1/99). Los tiempos de hidrólisis estudiados han variado en función de la velocidad de hidrólisis de cada una de las disoluciones, lo que a su vez es función del contenido en etanol de la misma. Los espectros obtenidos se pueden ver en la Figura 6.2 para la región comprendida entre 1260 y 650 cm^{-1} . Las bandas relacionadas con los grupos formados como consecuencia de las reacciones de hidrólisis y condensación aparecen a valores muy similares a los observados para el MPS (Tabla 4.2).

En la Figura 6.2 a), correspondiente al espectro de una disolución con una relación etanol/agua (99/1), se ve como, a tiempos superiores a 90 min, comienza a aparecer una nueva banda a 880 cm^{-1} asignada a uniones SiOH. Del mismo modo, se observa como las bandas a 1104, 1075 y 958 cm^{-1} debidas a vibraciones Si-OC ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$) empiezan a desaparecer y aparecen dos nuevas bandas a 1090 y 1040 cm^{-1} relacionadas con las tensiones Si-O en SiOSi. Por tanto, las bandas debidas a fenómenos de hidrólisis y condensación aparecen simultáneamente. Para tiempos de hidrólisis superiores, se observa un incremento en su intensidad.

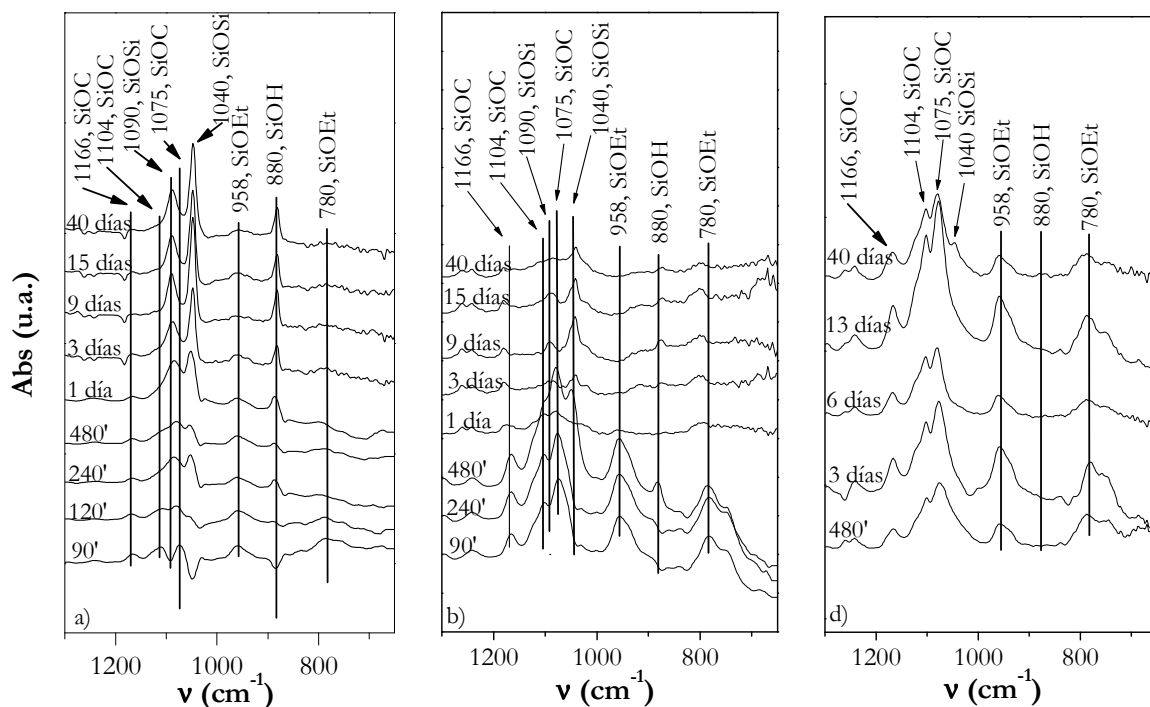


Figura 6.2. Espectro FTIR-ATR de las disoluciones de DS al 1% en etanol/agua y pH 6 para distintas relaciones etanol/agua a) 99/1, b) 50/50 y c) 1/99

El espectro correspondiente a la disolución con una relación etanol/agua (50/50) se muestra en la Figura 6.2 b). Se puede observar una disminución en la velocidad de hidrólisis con respecto a la disolución con mayores contenidos en etanol (Figura 6.2 a).

En la Figura 6.2 c) corresponde a la disolución con una relación etanol/agua (1/99). Para contenidos en agua tan altos, no se observa el avance de los fenómenos de hidrólisis durante el período de tiempo estudiado.

En la Figura 6.3 se representa el tiempo de hidrólisis requerido para la aparición de los grupos silanol con la relación etanol/agua de la disolución de DS a pH 6, observándose como la hidrólisis de este silano depende en gran medida del contenido en etanol de la misma.

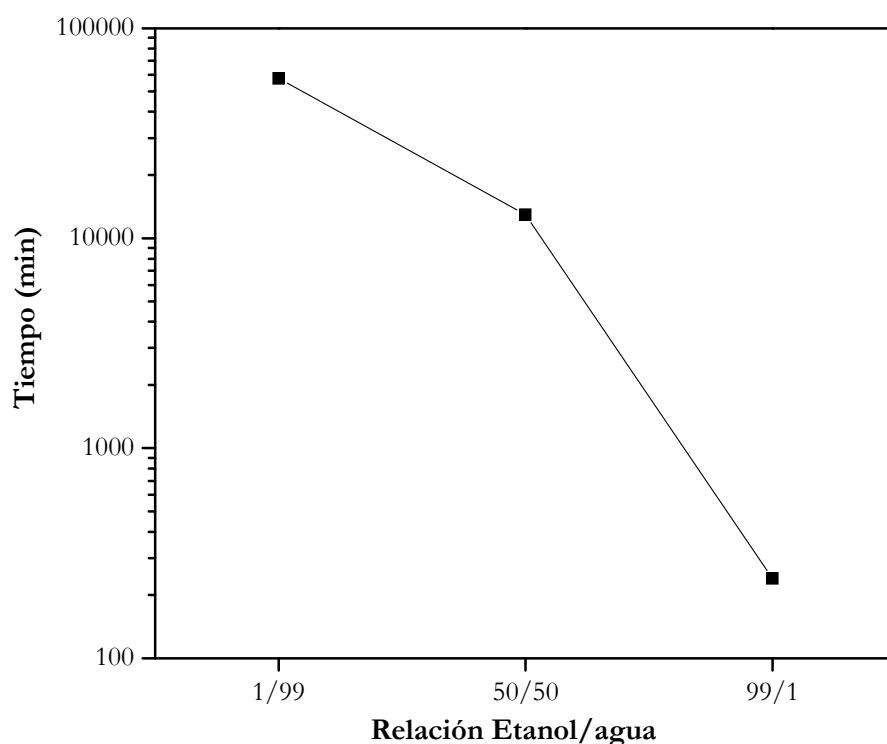


Figura 6.3. Dependencia del tiempo de hidrólisis requerido para la aparición de los grupos silanol con la relación etanol/agua de la disolución de DS a pH 6

Por lo tanto, para las disoluciones estudiadas a pH 6, se puede concluir que las mayores velocidades de hidrólisis se observan para altos contenidos en etanol (99/1). A medida que aumenta el contenido en agua, la solubilidad del silano en el disolvente es menor y eso dificulta la hidrólisis del mismo, haciendo disminuir su velocidad, siendo necesarios tiempos mucho mayores para observar la banda correspondiente a los grupos silanol (Figura 6.3). Esto está justificado por el alto carácter hidrofóbico del silano DS.

6.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS DE DS SOBRE ACERO ELECTROZINCADO MEDIANTE EL PROCESO EN DOS ETAPAS

Como se ha explicado en la introducción de este capítulo, la disolución elegida para formar los recubrimientos con DS es la que tiene una relación etanol/agua (99/1) a pH 6. En este apartado se estudiarán los recubrimientos formados solo desde esta disolución, así como los formados mediante el proceso en dos etapas (DS+MPS). Los resultados a pH 6 serán comparados con los obtenidos para la disolución de DS a pH 4.

6.2.1. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE SILANO MEDIANTE FTIR-RA

En las Figuras 6.4 a) y 6.4 b) se representan los espectros de infrarrojo correspondientes a las superficies electrozincadas sobre las que se ha depositado solo la película de DS para distintos tiempos de hidrólisis (1, 7 y 30 días), en las regiones comprendidas entre 4000-3000 y 1800-400 cm^{-1} , respectivamente.

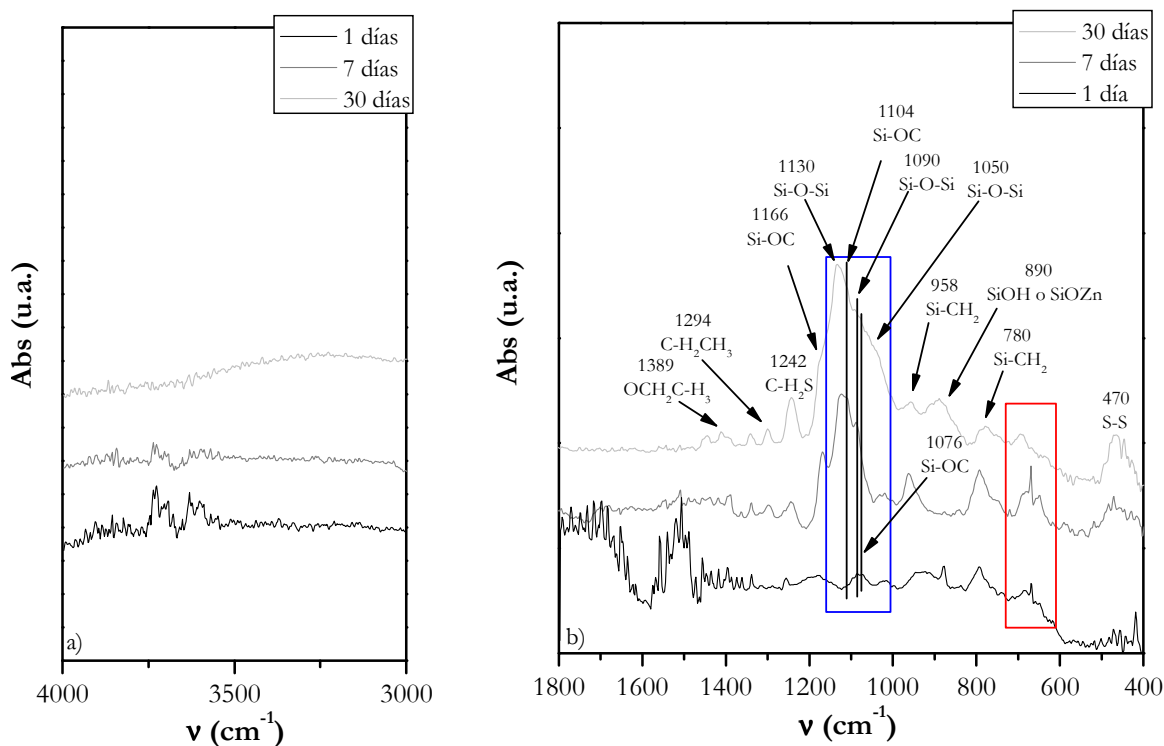


Figura 6.4. Espectro FTIR-RA de una superficie electrozincada recubierta solo con la disolución de DS en etanol/agua (99/1) a pH 6 y distintos tiempos de hidrólisis (1, 7 y 30 días), a) para la región entre 4000-3000 cm^{-1} y b) para la región entre 1800-400 cm^{-1}

Las bandas características del silano DS se observan en la región entre $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 6.4 b) y se asignaron anteriormente en el análisis de las disoluciones (Tabla 6.1). Las bandas a 1242 cm^{-1} (C-H, en CH_2S) y 470 cm^{-1} (S-S) son características de este silano, permitiendo confirmar la presencia del mismo sobre la superficie cuando se lleva a cabo el proceso en dos etapas. La banda a 890 cm^{-1} , como ya se explicó en el análisis infrarrojo de las películas de MPS y TEOS 2, puede ser debida, tanto a los modos de vibración de los grupos silanol (SiOH), como a uniones SiOZn , debido a la proximidad existente entre ambas. Para bajos tiempos de hidrólisis, se observan unas bandas en la zona próxima a 3600 cm^{-1} (Figura 6.4 a) relacionadas con los grupos SiOH .

Como ya se comentó en el Capítulo IV, la región entre $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, encuadrada en azul (Figura 6.4 b) que aparece en forma de una banda ancha, se asigna a las uniones siloxano (SiOSi) formadas como consecuencia de la condensación de los grupos silanol, y la región entre $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (encuadrada en rojo, Figura 6.4 b) puede ser debida a uniones SiOZn o uniones disiloxano.

Parece claro, por la baja intensidad de todas las bandas (Figura 6.4 b), que para 1 día de hidrólisis hay muy poco silano DS sobre la superficie y todavía se pueden observar las bandas debidas a los grupos sin hidrolizar ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$) a 1166 , 1104 y 1076 cm^{-1} . Esto coincide con lo observado en la Figura 6.2 a) para el estudio de la hidrólisis de esta disolución.

Al aumentar el tiempo de hidrólisis a 7 días (Figura 6.4 b), se produce un aumento en la intensidad de la mayoría de las bandas, debido a una mayor cantidad de silano sobre el acero electrozincado. Esta tendencia se observa para la banda a 1242 cm^{-1} (C- H_2S). Además, aparece la banda a 470 cm^{-1} (S-S), que para 1 día de hidrólisis prácticamente no se observaba.

Las bandas de condensación, situadas en la región entre $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (encuadrada en azul, Figura 6.4 b) son las que experimentan un mayor aumento en intensidad. A diferencia de lo observado para 1 día de hidrólisis, la banda a 890 cm^{-1} prácticamente no se observa. La justificación puede estar en el hecho de que para 7 días de hidrólisis la cantidad de silano sobre la superficie es mayor que para 1 día, así como la proximidad entre grupos silanol, favoreciendo los fenómenos de condensación con otros grupos SiOH próximos y/o con la superficie. Esto está de acuerdo con la menor intensidad de los picos encontrados en la región de 3600 cm^{-1} en la Figura 6.4 a).

Para tiempos de hidrólisis superiores (30 días, Figura 6.4 b), el aumento en intensidad de las banda a 1242 y 470 cm^{-1} (C- H_2S y S-S, respectivamente) indica una mayor cantidad de

silano sobre el acero electrozincado. La región entre $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ experimenta un ensanchamiento, produciéndose el solapamiento entre las distintas bandas de condensación. Esto se traduce en un mayor entrecruzamiento de la película. Al mismo tiempo, se observa una disminución de las bandas situadas en la región entre $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (encuadrada en rojo, Figura 6.4 b). Independientemente de que las bandas situadas en esta región se asignen a uniones SiOZn o a uniones disiloxano, la interpretación dada es la misma. La disminución de estas bandas se debe a la mayor cantidad de silano sobre la superficie. En el caso de uniones SiOZn, la mayor cantidad de silano dificulta la absorción por parte de estas bandas que solo se encuentran en la zona más próxima a la superficie, mientras que si se asignan a uniones disiloxano la mayor cantidad de silano da lugar a un importante aumento del grado de entrecruzamiento de la película, formando uniones más entrecruzadas.

El aumento en intensidad de la banda a 890 cm^{-1} , se puede deber a la mayor cantidad de grupos silanol procedentes de la disolución. Debido al mayor entrecruzamiento de la película de silano, los nuevos grupos silanol posiblemente estén muy alejados entre sí y con respecto a la superficie, lo que dificulta que condensen y por eso, a los 30 días sí se observa la banda correspondiente y a los 7 días no. La explicación a que, en este caso, la banda a 890 cm^{-1} se asigne a los SiOH se debe a que a los 7 días no se observaba por la mayor cantidad de silano sobre la superficie y porque, tal y como se observa en la Figura 6.4 a) para 30 días de hidrólisis, hay una nueva banda situada en la región en torno a 3300 cm^{-1} . Esta banda es asignada a los modos de absorción O-H. Como ya se explicó en el Capítulo IV, es difícil distinguir si esa banda se debe a la presencia de agua o a la presencia de grupos SiOH, puesto que estos últimos pueden aparecer en un amplio rango entre $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ dependiendo de los grupos que tienen alrededor. A partir de la información encontrada en la bibliografía, la mayoría de los autores²⁰⁻²³ sitúan el rango correspondiente a la presencia de las bandas de los grupos silanol en esta región en torno a los $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ y para el agua, en torno a los 3300 cm^{-1} , mientras que otros autores^{14,15,24} hablan de que los silanol aparecen próximos a 3300 cm^{-1} , solapando con la correspondiente a los O-H del agua. Decantarse por una u otra asignación no resulta sencillo, puesto que otra banda de absorción característica de los OH del agua²¹ cae en torno a los $1650\text{-}1611\text{ cm}^{-1}$, y cuando el silano MPS se encuentra presente sobre la superficie, esta banda solapa con una de las bandas del mismo. Sin embargo, en este caso, solo el silano DS está presente en la superficie y ninguna de sus bandas de absorción cae en esa zona, por lo que parece probable que la banda a 3300 cm^{-1} se deba a la presencia de grupos SiOH en la película de silano DS como consecuencia de que el entrecruzamiento no

ha sido completo. Luego, en este caso, la banda a 890 cm^{-1} no solo se puede relacionar con uniones SiOZn , sino también con uniones SiOH .

El espectro correspondiente al acero electrozincado recubierto con la película de silano DS en etanol/agua (99/1) a pH 6 y recubierto posteriormente con la disolución de MPS al 1% en agua a pH 4 se observa en las Figuras 6.5 a) y b), para las regiones entre $4000\text{-}3000$ y $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

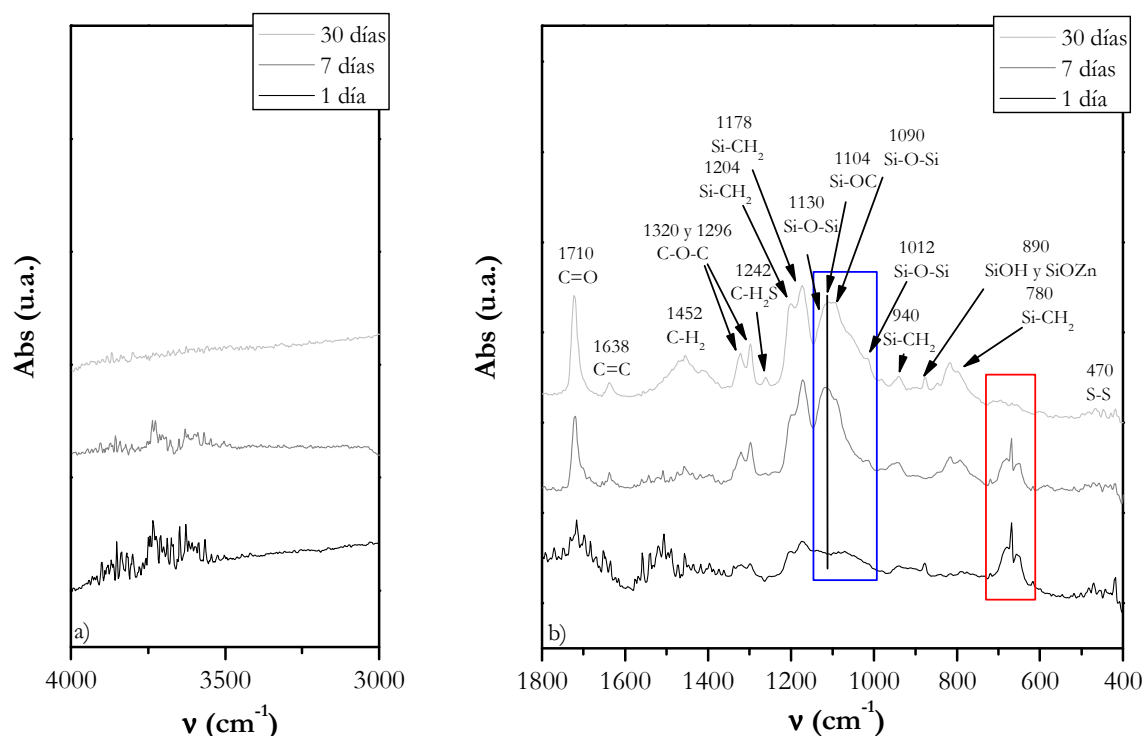


Figura 6.5. Espectro FTIR-RA de una superficie electrozincada recubierta mediante el proceso en dos etapas con la disolución de silano DS a pH 6 para distintos tiempos de hidrólisis (1, 7 y 30 días), y la disolución de MPS a pH 4 a) para la región entre $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y b) $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

Muchas de las bandas observadas en la superficie recubierta solo con silano DS solapan con las bandas del silano MPS cuando ambos están recubriendo el acero, sobre todo las de la zona de condensación. Además, se observa una disminución de las bandas características del silano DS, como son las bandas a 1242 y 470 cm^{-1} ($\text{C-H}_2\text{S}$ y S-S , respectivamente), lo que apoya la idea de la presencia de la película de silano MPS sobre la película de silano DS. La presencia de esta película queda confirmada por la existencia de las bandas situadas a 1710 , 1638 , 1320 y 1296 cm^{-1} , características de la película de MPS, para las vibraciones correspondientes a los enlaces C=O , C=C y C-O-C , respectivamente. Al igual que ocurría en el caso anterior, para 1 día de hidrólisis de la disolución de DS (Figura 6.4), la intensidad de

las bandas correspondientes a ambos silanos es menor que para tiempos de hidrólisis superiores, debido a la menor cantidad de silano sobre la superficie.

Para 1 día de hidrólisis (Figura 6.5 a), se observa el aumento de las bandas situadas en la región entre $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ con respecto a lo observado solo para la película de silano DS. La explicación puede estar en la mayor cantidad de silano sobre la superficie, bien porque existan zonas donde la película de DS no cubre por completo y de manera homogénea la superficie metálica, y se puede estar depositando la película de MPS; o bien, por la formación de un mayor número de uniones disiloxano como consecuencia de la presencia del MPS.

Para 7 días de hidrólisis de la disolución de DS (Figura 6.5 a), se observa un aumento en intensidad de las bandas como consecuencia de la presencia de una mayor cantidad de silano. Como ya se comentó anteriormente, para la película de DS (Figura 6.4), la mayor cantidad de silano puede estar relacionada, tanto con el mayor número de uniones siloxano (SiOSi) presentes en la disolución de DS, como con el aumento en el número de grupos SiOH . Al aumentar el número de grupos silanol, aumenta el número de uniones siloxano durante el proceso de curado de ambas películas en la estufa, tras los fenómenos de condensación entre grupos silanol de un mismo silano o de ambos silanos. Por otro lado, se observa el aumento en la banda a 780 cm^{-1} asignada a uniones Si-C cuando el silicio está formando uniones siloxano (-(Si-O)_n) , lo que apoya la idea de un mayor entrecruzamiento de la película.

Al igual que se ha observado para la película formada solo a partir de la disolución de DS, a medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, aumenta la intensidad de las bandas de condensación (encuadradas en azul) y disminuye la intensidad de las bandas encuadradas en rojo. Ambos efectos tienen su explicación en el aumento de la cantidad de silano sobre el acero electrozincado, como consecuencia de un mayor entrecruzamiento entre grupos SiOH al aumentar su número en la disolución de DS con el tiempo de hidrólisis.

El espectro correspondiente al acero electrozincado recubierto con la película de silano DS para una relación etanol/agua a pH 4 (99/1) se observa en la Figura 6.6. Comparando las Figuras 6.4 b) y 6.6 b), para los recubrimientos formados a partir de la disolución de silano DS (para pH 6 y 4) sin MPS, se observan las mayores diferencias para 1 día de hidrólisis, puesto que la mayoría de las bandas tienen más intensidad para la película formada a partir de la disolución a pH 4. También se observan las bandas correspondientes a uniones etoxi (Figura 6.6 b), aunque se evidencia claramente el mayor grado de entrecruzamiento de la película de silano, tal y como indica la presencia de las bandas a 1130 y 1090 cm^{-1} . Las bandas

situadas en la región encuadrada en rojo son más intensas en el caso del recubrimiento preparado a partir de la disolución a pH 4. Esto puede ser por la mayor cantidad de silano sobre la superficie como consecuencia de la más alta velocidad de hidrólisis a partir de agua a pH 4, lo que implicaría un mayor número de grupos SiOH para un mismo tiempo de hidrólisis que en la disolución preparada con agua a pH 6. Esta idea está apoyada por la importante intensidad de las bandas situadas en la región encuadrada en azul, correspondiente a uniones siloxano, lo que informa que, para 1 día de hidrólisis, el entrecruzamiento es mayor para la película formada a pH 4 que para la formada a pH 6.

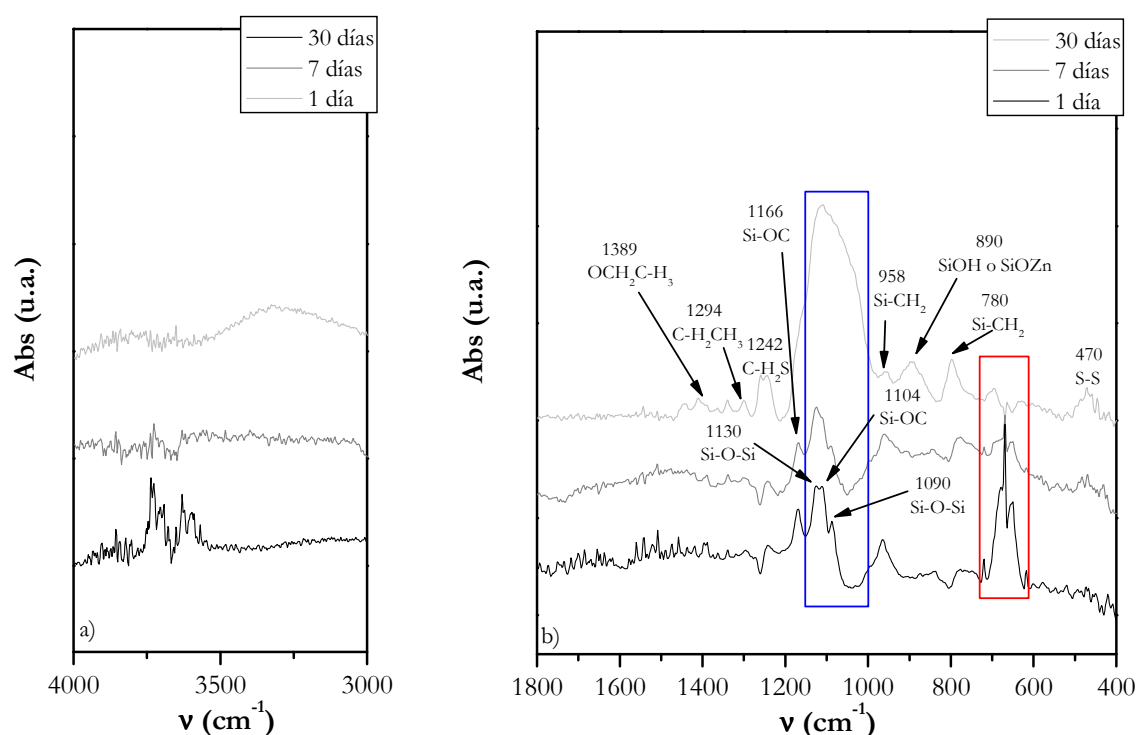


Figura 6.6. Espectro FTIR-RA de una superficie electrozincada recubierta solo con la disolución de DS en etanol/agua (99/1) a pH 4 y distintos tiempos de hidrólisis (1, 7 y 30 días), a) para la región entre 4000-3000 cm^{-1} y b) para la región entre 1800-400 cm^{-1}

Para tiempos de hidrólisis superiores (7 días, 6.6 b), se observa la banda a 470 cm^{-1} (S-S), así como una disminución de la intensidad de las bandas situadas en la región entre 700-600 cm^{-1} . Para 30 días de hidrólisis, se observa un aumento muy considerable de la región debida a uniones siloxano. Esto apoya la idea inicial de como al aumentar el tiempo de hidrólisis, se produce un aumento de la intensidad de las bandas de condensación y una disminución de las bandas SiOZn como consecuencia de un mayor entrecruzamiento de la película de silano, mayor al observado a pH 6, porque a pH 4 el número de grupos silanol que pueden condensar entre sí es también mayor.

En la Figura 6.7 a) y b) se representa el espectro correspondiente al acero electrozincado recubierto con la película de silano DS en etanol/agua (99/1) a pH 4 y recubierto posteriormente con la disolución de MPS al 1% en agua a pH 4.

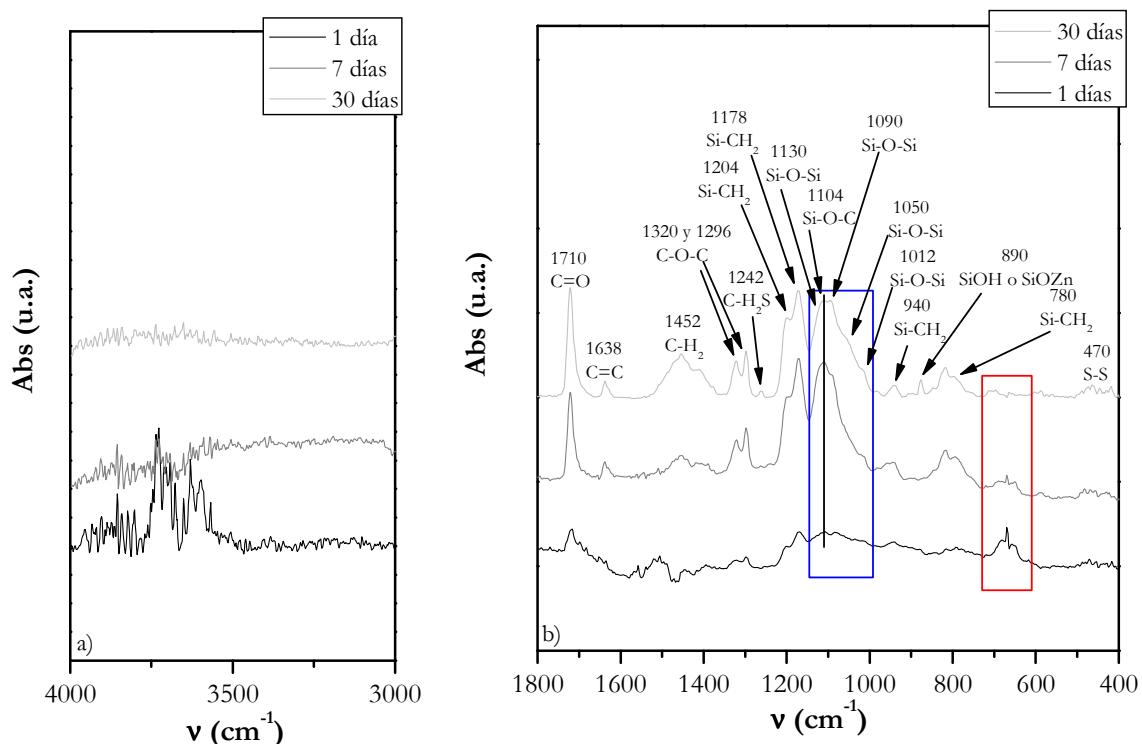


Figura 6.7. Espectro FTIR-RA de una superficie electrozincada recubierta mediante el proceso en dos etapas con la disolución de DS a pH 4 para distintos tiempos de hidrólisis (1, 7 y 30 días), y la disolución de MPS a pH 4 a) para la región entre 4000-3000 cm^{-1} y b) 1800-400 cm^{-1}

Comparando las Figuras 6.5 y 6.7, para los recubrimientos preparados mediante el proceso en dos etapas, se observa como las bandas encuadradas en rojo, y que se han asignado a las uniones entre el silano y la superficie metálica (SiOZn) o a uniones disiloxano, son más intensas en el caso del recubrimiento preparado a partir de agua a pH 6. Esto no tiene porque ser muestra del mayor número de uniones entre la película de silano y la superficie, sino de una menor cantidad de silano MPS sobre la superficie debido al menor entrecruzamiento entre grupos silanol procedentes del silano DS y los procedentes del silano MPS. Esto tiene bastante lógica, si tenemos en cuenta que a pH 6 se esperan velocidades de hidrólisis menores y velocidades de condensación ligeramente superiores que a las obtenidas a partir de la disolución con agua a pH 4, por lo que el número de grupos silanol procedentes del silano DS (desde la disolución a pH 6) puede no ser lo suficientemente alto como para que se produzca un alto entrecruzamiento con el silano MPS.

6.2.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE SILANO MEDIANTE MEB

En las Figuras 6.8 a) y 6.9 a) se presentan las micrografías electrónicas de dos superficies de acero electrozincado recubiertas con la disolución de silano DS, para relaciones etanol/agua (99/1) a pH 6, para 1 y 30 días de hidrólisis, respectivamente. En las micrografías a 200 aumentos se ve como la distribución del recubrimiento es bastante homogénea, no observándose zonas de gran acumulación de silano.

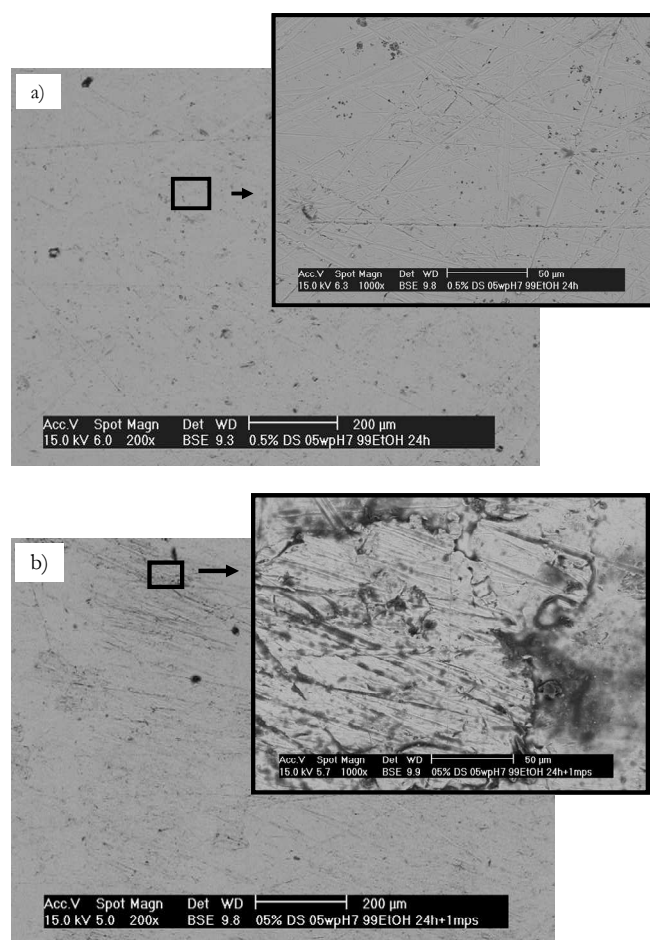


Figura 6.8. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de acero electrozincado recubierta con (a) la disolución de DS en etanol/agua (99/1) a pH 6 y 1 día de hidrólisis y (b) la disolución DS anterior y la de MPS mediante el proceso en dos etapas

El que no se observen estas grandes acumulaciones, se debe a la alta cantidad de etanol presente en la disolución, que hace que sea más homogénea y favorece la mojabilidad de la superficie. El análisis por EDS da un valor medio de porcentaje en peso para el silicio del orden del 1% para 1 día de hidrólisis y de aproximadamente el 2% para 30 días. Este mismo análisis, teniendo en cuenta el azufre, permite confirmar su presencia sobre la superficie,

dando valores de porcentaje en peso para este elemento muy similares a los obtenidos para el silicio. Otra diferencia importante con los recubrimientos de MPS y TEOS 2 es la menor acumulación de silano en las marcas de lijado, como se puede ver en la micrografía a 1000 aumentos. Los resultados observados para estos recubrimientos son similares a los vistos en las películas de MPS con alto contenido en etanol (Capítulo IV, Apartado 4.6.2).

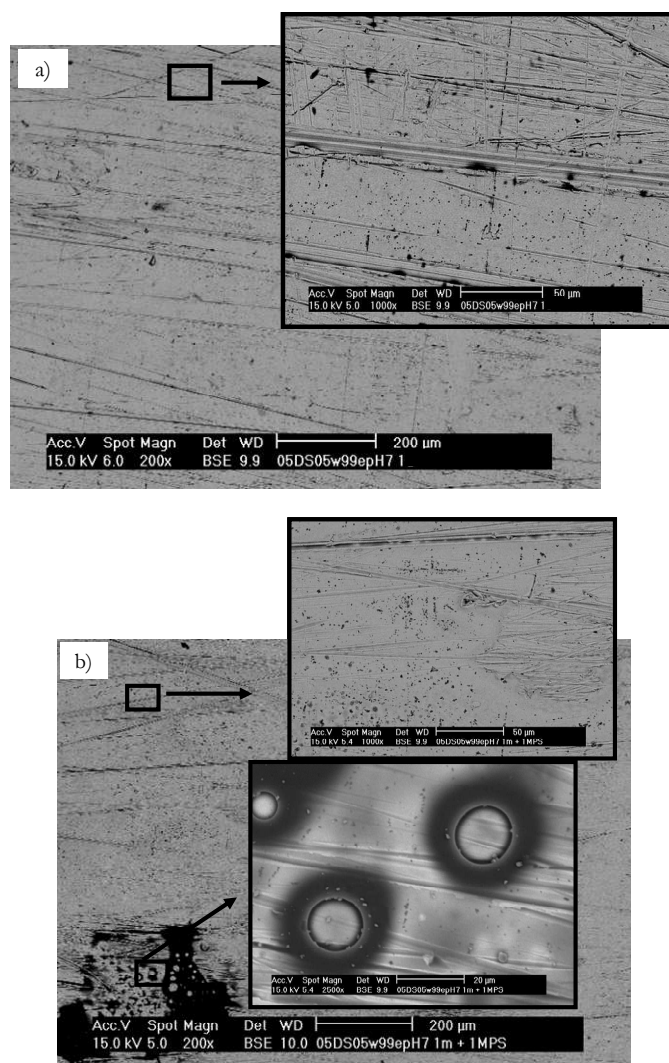


Figura 6.9. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de acero electrozincado recubierta con (a) la disolución DS para relaciones etanol/agua (99/1) a pH 6 para 30 días y (b) la disolución de DS anterior y la de MPS mediante el proceso en dos etapas

En las Figuras 6.8 b) y 6.9 b) se presentan las micrografías electrónicas de estas mismas superficies recubiertas mediante el proceso en dos etapas. Se han seleccionado estas imágenes como representativas del conjunto de toda la superficie. En la micrografía a 200 aumentos se puede observar una distribución bastante homogénea del recubrimiento, aunque se ha encontrado de forma puntual, alguna zona de contraste oscuro donde la cantidad de silano es

mayor. Como ya se vio para el MPS (Capítulo IV, Apartado 4.2.2) y el TEOS 2 (Capítulo V, Apartado 5.2.2), estos tienden a acumularse en distintas zonas de la superficie cuando los recubrimientos se preparan a partir de disoluciones acuosas. Cuando se lleva a cabo el proceso en dos etapas, la presencia previa de una película de DS puede favorecer el mojado por parte de la disolución acuosa de MPS, reduciendo el número y tamaño de estas acumulaciones y haciendo que la superficie sea más homogénea. El análisis por EDS, de distintas zonas de la superficie con contraste claro, da un valor medio de porcentaje en peso para el silicio de aproximadamente el 2% para 1 día de hidrólisis (Figura 6.8 b) y del 7% para 30 días (Figura 6.9 b). Se comprueba que existe una mayor cantidad de silano presente sobre la superficie al aumentar el tiempo de hidrólisis. El análisis de zonas puntuales de la superficie, de contraste oscuro, da valores de aproximadamente un 25% en peso para el Si.

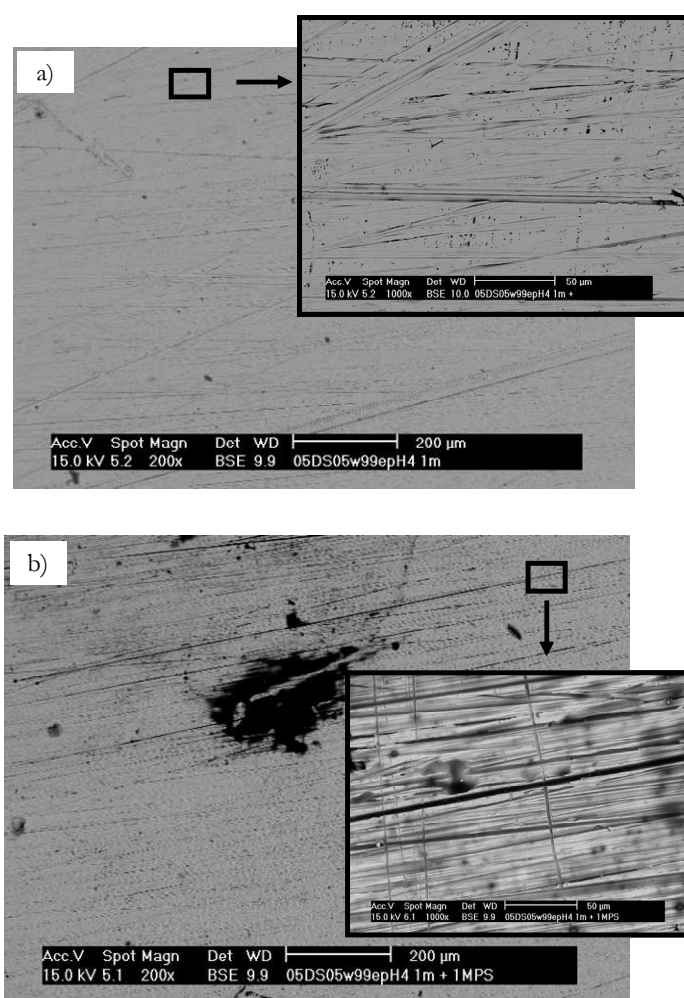


Figura 6.10. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de acero electrozincado recubierta con (a) la disolución de DS en etanol/agua (99/1) a pH 4 para 30 días y (b) la disolución de DS anterior y la de MPS mediante el proceso en dos etapas

En las Figuras 6.10 a) y b) se presentan las micrografías electrónicas de dos superficies de acero electrozincado recubiertas con la disolución de silano DS en etanol/agua (99/1) a pH 4 para 30 días de hidrólisis, antes y después del tratamiento posterior con la disolución con MPS. En el caso del recubrimiento sólo con la disolución DS a 200 aumentos (Figura 6.10 a), se sigue observando una superficie bastante homogénea, sin zonas de gran acumulación de silano, al igual que se observó en la Figura 6.9 a). El análisis por EDS de zonas con contraste claro muestra valores de porcentaje en peso para el Si que varía entre 2-8%. Cuando se lleva a cabo el recubrimiento en dos etapas (Figura 6.10 b), sí se aprecian zonas de mayor acumulación de silano, no siendo éstas tan puntuales como las vistas a partir del recubrimiento DS a pH 6 (Figura 6.9 b). El análisis por EDS muestra valores de porcentaje en peso para el Si en zonas de contraste claro que varían entre 2-4%, mientras que en zonas de contraste oscuro los valores se sitúan en torno al 26 %.

6.2.3. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL

Con el fin de comprender mejor los procesos que están teniendo lugar durante la formación de las películas de silano DS y MPS, se van a comparar los resultados de ángulo de contacto y energía superficial.

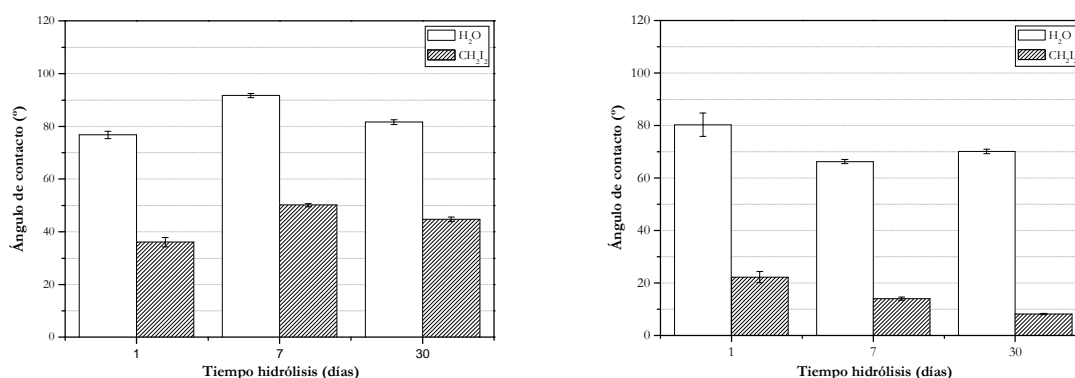


Figura 6.11. Valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado con recubrimientos preparados a partir de disoluciones DS en etanol/agua (99/1) a pH 6 sin MPS (izq) y con MPS (drcha)

En la Figura 6.11 se presentan los valores de ángulo de contacto obtenidos a partir de los recubrimientos preparados con la disolución DS en etanol/agua (99/1) a pH 6 (Figura 6.11 izq) y con recubrimiento posterior con la disolución de MPS (Figura 6.11 drcha). Cuando sólo está presente el recubrimiento DS (Figura 6.11 izq), se puede decir, en términos generales, que el ángulo formado por el agua es ligeramente superior al obtenido sobre las

superficies de acero electrozincado sin silano (Figura 4.37), mientras que el ángulo con el diiodometano es inferior.

En la Figura 6.11 (drcha) se muestran los valores de ángulo para la superficie silanizada con DS y MPS. Los valores obtenidos para el ángulo formado por el agua son similares a los observados para la superficie electrozincada sin silanizar (Figura 4.37), observándose una pequeña disminución con respecto a la superficie con DS (Figura 6.11 izq). Las mayores diferencias se observan para los valores de ángulo de contacto con el diiodometano, que en presencia de MPS son muy inferiores a los observados para superficies sin silanizar (Figura 4.37) o silanizadas sólo con DS (Figura 6.11 izq). Esto indica que la presencia de DS y DS + MPS da un mayor carácter dispersivo a estas superficies.

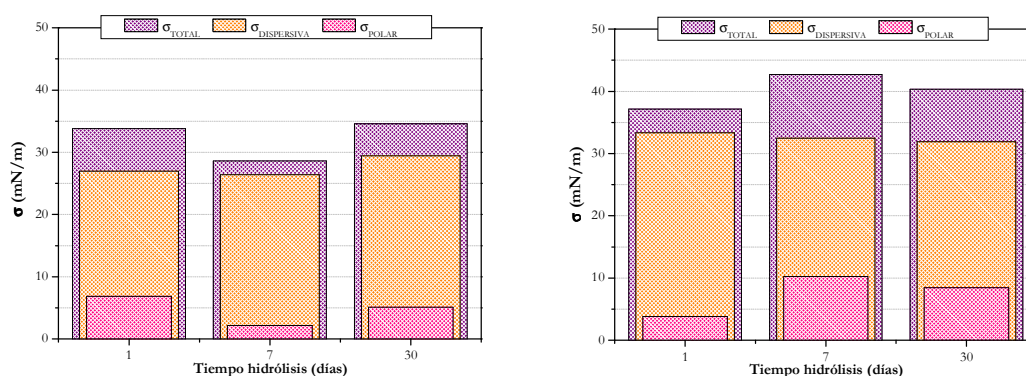


Figura 6.12. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de la disolución DS en etanol/agua (99/1) a pH 6 sin MPS (izq) y con el recubrimiento de MPS (drcha)

Para contrastar estos resultados, se presentan en la Figura 6.12 los valores de energía superficial, así como sus componentes dispersiva y polar, para las superficies tratadas solo con la disolución de silano DS (Figura 6.12 izq) y con DS + MPS (Figura 6.12 drcha). Los valores de energía superficial total son superiores a los observados sobre acero electrozincado, asemejándose más a los valores obtenidos para las superficies con un pasivado con Cr (VI), no solo en el valor de la energía superficial, sino también en el alto carácter dispersivo que comparten estas superficies con las de Cr (VI). Por lo tanto, la característica más importante a destacar es el alto carácter dispersivo y el bajo carácter polar de estas superficies, que se mantiene con el tiempo de hidrólisis, y que como ya ha sido explicado, se atribuye a la presencia de especies de condensación (SiOSi). En el caso de los recubrimientos con MPS y TEOS 2 (Capítulos IV y V, respectivamente), ya se observaba este alto carácter dispersivo, mostrando valores similares a los obtenidos para el recubrimiento con DS (Figura 6.12 izq).

Como ya se ha comentado, disminuciones en el pH dan lugar a modificaciones en las velocidades de hidrólisis y condensación. Es importante estudiar cómo estos cambios afectan a la energía superficial de este tipo de recubrimientos.

En la Figura 6.13 se presentan los valores de ángulo de contacto obtenidos a partir de los recubrimientos preparados con la disolución DS en etanol/agua (99/1) a pH 4, con y sin recubrimiento posterior con la disolución de MPS. En la gráfica de la izquierda se muestran los valores correspondientes solo al recubrimiento con DS. En términos generales, y al igual que en el caso de las superficies silanizadas con DS a pH 6, se puede decir que el ángulo formado por el agua es superior al obtenido sobre las superficies de acero electrozincado sin silano (Figura 4.37), mientras que el ángulo con el diiodometano es muy inferior. Estos resultados permiten confirmar el carácter hidrofóbico de las superficies preparadas a partir del silano DS con respecto a las superficies sin silanizar. En la figura de la derecha se muestran los valores de ángulo para la superficie silanizada también con MPS. Las mayores diferencias se observan para los valores de ángulo de contacto con el diiodometano, que siguen siendo inferiores a los observados para superficies sin silanizar y disminuyen al aumentar el tiempo con respecto a la superficie sin MPS, lo que indica que la presencia conjunta de MPS da un mayor carácter dispersivo a estas superficies, que aumenta con el tiempo de hidrólisis. Para contrastar estos resultados, se presentan en la Figura 6.14 (izq y drcha) los valores de energía superficial, así como sus componentes, para superficies silanizadas con la disolución de DS, con y sin tratamiento posterior con la disolución de MPS.

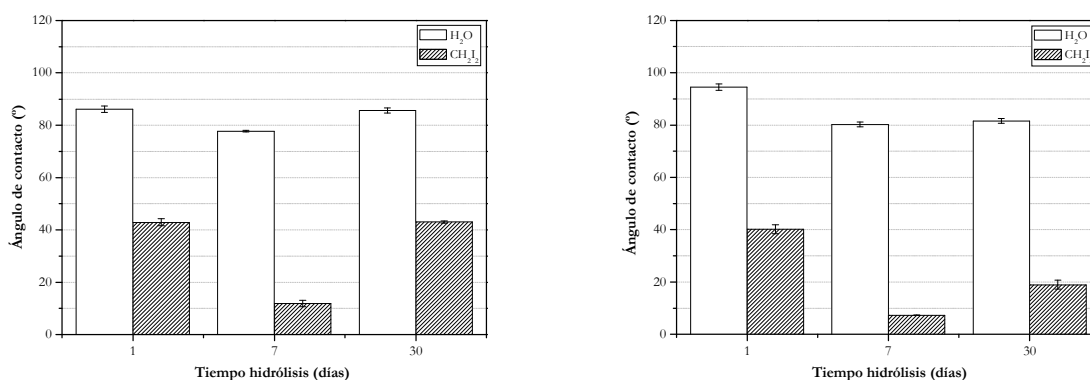


Figura 6.13. Valores de ángulo de contacto obtenidos con agua desionizada y diiodometano sobre superficies de acero electrozincado con recubrimientos silano preparados a partir de disoluciones DS en etanol/agua (99/1) a pH 4 sin MPS (izq) y con MPS (drcha)

Al igual que se ha comprobado en los capítulos anteriores, para los distintos recubrimientos silano estudiados, la presencia de silano sobre la superficie modifica

considerablemente los valores de energía superficial, así como la contribución de las componentes polar y dispersiva, dando lugar a valores que se asemejan más a los obtenidos para superficies electrozincadas con un pasivado con Cr (VI) (Figura 4.38).

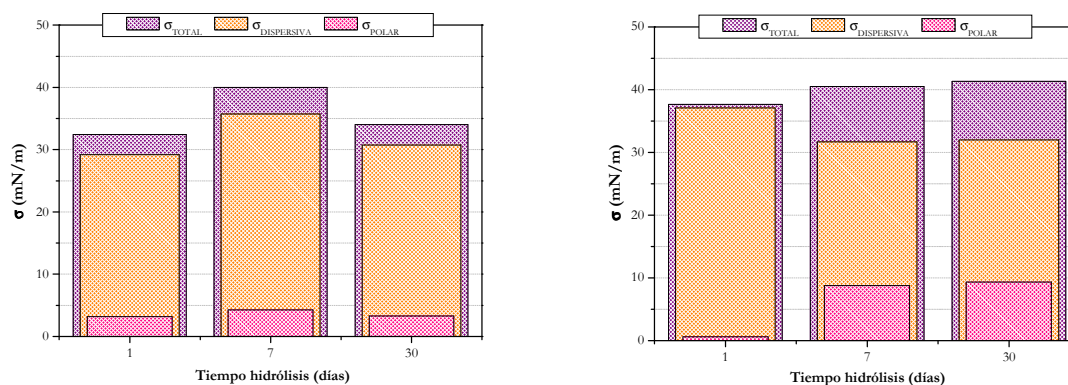


Figura 6.14. Componentes de la energía superficial de superficies de acero electrozincado con un recubrimiento silano preparado a partir de disoluciones etanol/agua (99/1) a pH 4 sin MPS (izq) y con el recubrimiento de MPS (drcha)

En la Figura 6.14 izquierda se muestran los valores de energía para las superficies tratadas solo con la disolución de silano DS. La característica más importante a destacar es el alto carácter dispersivo y el bajo carácter polar de estas superficies, que se mantiene con el tiempo, y que como ya se ha explicado, se atribuye a la presencia de especies de condensación (SiOSi). Esto mismo se observa para las superficies con un recubrimiento DS + MPS (Figura 6.14 drcha).

Por lo tanto, la formación de los recubrimientos preparados a partir de las disoluciones de silano bi-sulfuro dan lugar a superficies con una energía superficial total superior a la observada sobre superficies de acero electrozincado sin silanizar, y con contribuciones altamente dispersivas, contrarias a las observadas en estas últimas superficies. Esto coincide con lo observado para los recubrimientos preparados desde las disoluciones de MPS y TEOS 2 (Capítulo IV y V).

Finalmente, se muestran los valores de ángulo de contacto con el adhesivo Loctite 638 y Loctite 243 sobre una superficie de acero electrozincado silanizada mediante el proceso en dos etapas con la disolución DS y MPS (Figura 6.15). Al igual que en los casos anteriores (Figuras 4.44, 4.82 y 5.23), se observa que el empleo de estos recubrimientos silano mejora la capacidad de mojado de los adhesivos anaeróbicos con respecto a las mismas superficies sin silanizar.

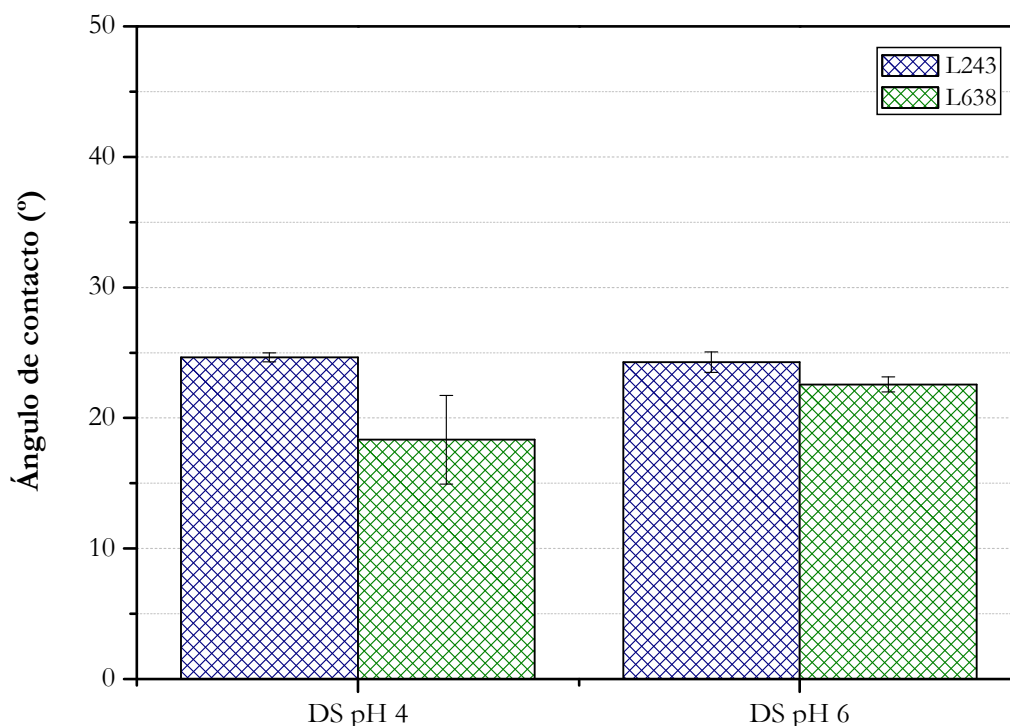


Figura 6.15. Valores de ángulo de contacto obtenidos con los adhesivos anaeróbicos Loctite 638 (L638) y Loctite 243 (L243) sobre una superficie silanizada con la disolución de DS a pH 4 y 6 y con la de MPS, mediante el proceso en dos etapas

6.2.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

Es de esperar que el empleo de recubrimientos preparados a partir del silano DS ofrezca una mayor resistencia a corrosión, puesto que, al tener un mayor número de grupos hidrolizables, dan lugar a un mayor número de entrecruzamientos, tanto con la superficie como con los grupos SiOH procedentes del silano MPS.

Las curvas de polarización obtenidas sobre las superficies de acero electrozincado con un recubrimiento DS y con un recubrimiento mediante el proceso en dos etapas (DS + MPS) para distintos tiempos de hidrólisis (1, 7 y 30 días) se muestran en las Figuras 6.16 y 6.17 para pH 6 y 4 respectivamente. Al igual que en los casos anteriores, las variaciones observadas en la densidad de corriente anódica no son lo suficientemente importantes como para poder descartar que no se deban a la dispersión experimental. Sin embargo, en el caso de la rama catódica, la reducción de la densidad de corriente es superior, lo cual permite establecer una tendencia. Así, se observa como la reducción de la densidad de corriente catódica es mayor para los recubrimientos DS + MPS que para los recubrimientos sólo DS, y a su vez, esta reducción es también mayor a medida que aumenta el tiempo de hidrólisis de la disolución de DS.

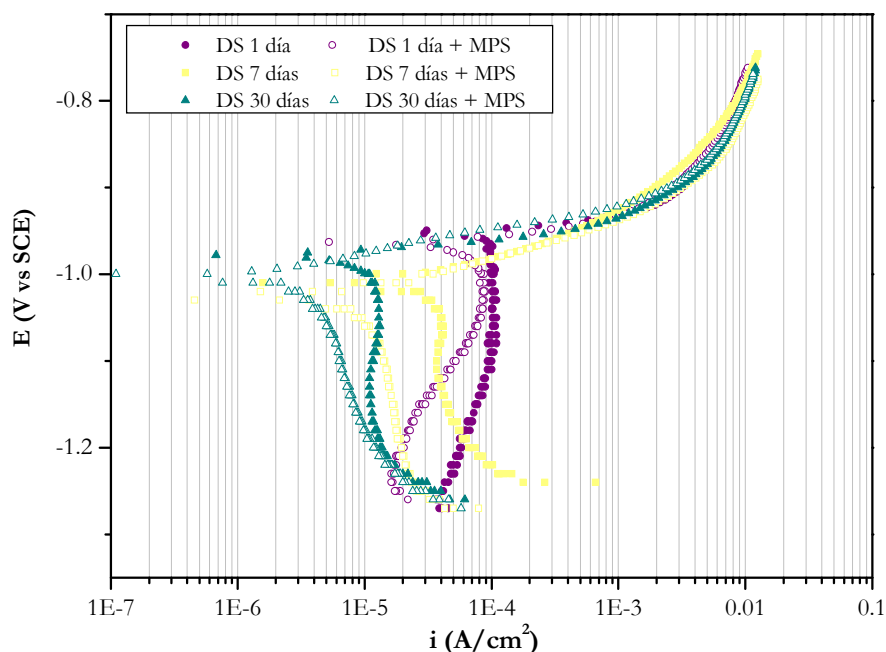


Figura 6.16. Curvas de polarización de superficies de acero electrozincado recubiertas con la disolución de DS a pH 6 en etanol/agua (99/1) con y sin tratamiento posterior con la de MPS, en disolución de NaCl 0.6 M saturada con O_2

La película de silano inhibe el proceso catódico, actuando como barrera para que el O_2 llegue al metal. A medida que aumenta la cantidad de silano presente sobre la superficie y aumenta el entrecruzamiento, disminuye la densidad de corriente, tal y como se puede observar a partir de los parámetros de corrosión (Tabla 6.2 y 6.3).

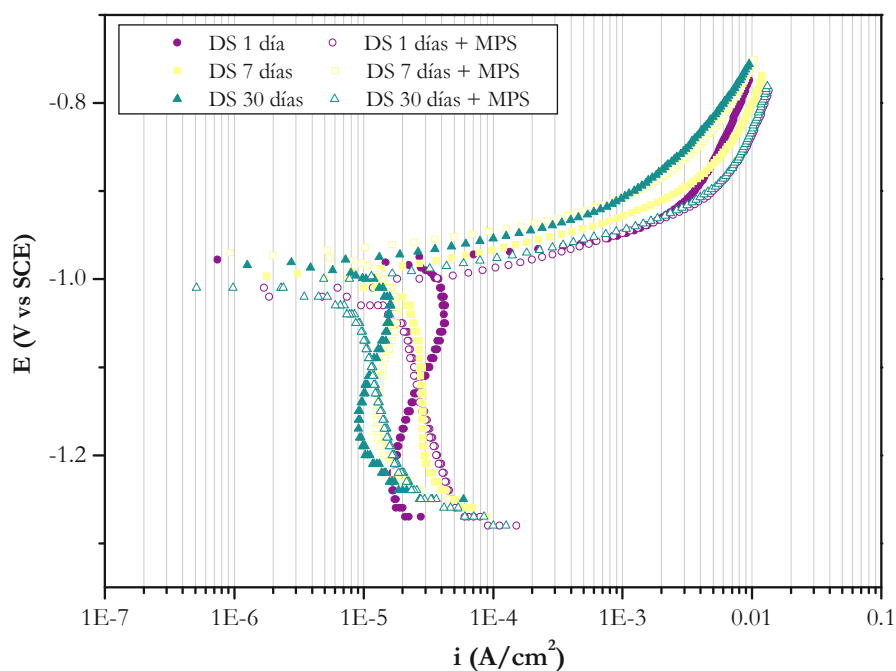


Figura 6.17. Curvas de polarización de superficies de acero electrozincado recubiertas con la disolución de DS a pH 4 para una relación etanol/agua (99/1) con y sin tratamiento posterior con la de MPS, en disolución de NaCl 0.6 M saturada con O_2

Comparando los parámetros de corrosión obtenidos en cada caso (Tablas 6.2 y 6.3), no es posible establecer diferencias entre los valores de E_{corr} para los distintos recubrimientos, aunque estos valores son ligeramente más anódicos que los observados para la superficie sin silanizar. En el caso de las velocidades de corrosión (i_{corr}), se ve que disminuyen al aumentar el tiempo de hidrólisis. También se observa como el recubrimiento en dos etapas (DS + MPS) da lugar a velocidades de corrosión inferiores a las observadas en el caso de la película de DS. Los recubrimientos silano están actuando como un inhibidor mixto.

Tabla 6.2. Parámetros de corrosión en NaCl 0.6 M del acero electrozincado silanizado con la disolución de DS a pH 6 y DS + MPS

	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
DS 1 día	-951	106
DS 7 días	-1009	41
DS 30 días	-978	12
DS 1 día + MPS	-961	84
DS 7 días + MPS	-1021	11
DS 30 días + MPS	-999	3

Tabla 6.3. Parámetros de corrosión en NaCl 0.6 M del acero electrozincado silanizado con la disolución de DS a pH 4 y DS + MPS

	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
DS 1 día	-986	41
DS 7 días	-997	24
DS 30 días	-971	16
DS 1 día + MPS	-1006	16
DS 7 días + MPS	-1017	15
DS 30 días + MPS	-984	7

En cuanto a los recubrimientos formados desde disoluciones de DS a pH 6 y 4, las diferencias más importantes se observan para 1 día de hidrólisis, tanto para los recubrimientos de DS, como para los recubrimientos de DS y MPS (Tablas 6.2 y 6.3), mostrando valores inferiores de densidad de corriente para los recubrimientos formados a pH 4. Esto puede estar relacionado con el mayor número de uniones entre la superficie y la película de silano a pH 4, lo que a su vez se debe a la mayor velocidad de hidrólisis esperada para las disoluciones a este pH, y en consecuencia, al mayor número de grupos SiOH procedentes desde la

disolución empleada para silanizar la superficie de acero electrozincado. A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, los valores de densidad de corriente observados en los distintos recubrimientos son similares.

Al comparar estos valores de i_{corr} con los obtenidos para las superficies de acero electrozincado, con y sin pasivado con cromo (Tabla 4.5), se observa como la presencia de estos recubrimientos proporciona valores de i_{corr} muy inferiores a los obtenidos para la superficie de acero electrozincado sin pasivar, aunque siguen siendo ligeramente inferiores a los obtenidos en presencia de los pasivados. Comparando los resultados obtenidos para el recubrimiento DS + MPS con los de los recubrimientos MPS (Tabla 4.7) y TEOS 2 (Tabla 5.4), se observan velocidades de corrosión inferiores para el recubrimiento en dos etapas. Esto se puede deber a que el silano DS aporta un mayor número de grupos con los que poder entrecruzarse con la superficie, consigo mismo y con los grupos silanol del MPS. De esta forma, se obtiene un recubrimiento silano con una mayor densidad de uniones SiOSi y SiOZn que el obtenido para los recubrimientos con MPS y TEOS 2. Como ya se ha comentado con anterioridad, la resistencia a corrosión ofrecida por los bis-silanos es superior a la ofrecida por los mono-silanos^{4,5}, como consecuencia del mayor entrecruzamiento (Figura 6.18). Por lo tanto, para un mismo tiempo de hidrólisis, la densidad del recubrimiento silano es mucho mayor en el caso de las películas formadas a partir del silano DS.

Película bis-silano

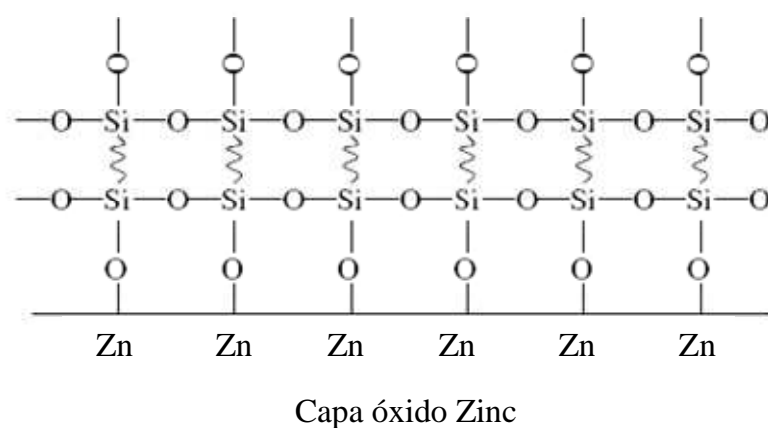


Figura 6.18. Mecanismo de unión de un bis-silano a una superficie de zinc²⁵

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYOS MECÁNICOS

En base a los resultados obtenidos en el estudio mediante FTIR-ATR, se ha decidido trabajar con la disolución con mayor contenido en etanol (99/1), para pH 6 y 4, por ser la que presenta mayores velocidades de hidrólisis. Los resultados obtenidos serán comparados con los obtenidos desde disoluciones de DS para una relación etanol/agua (20/80), puesto que, aunque es de esperar una velocidad de hidrólisis mucho menor, se trata de una disolución medioambientalmente más aceptable y de menor coste.

Tal y como se ha explicado en el Capítulo III, el proceso seguido hasta la formación de la unión adhesiva consta de dos etapas. En una primera etapa, los adherentes electrozincados se recubren con la disolución de silano DS y se dejan escurrir durante 10 minutos al aire. En la segunda etapa, esos adherentes se recubren con la disolución acuosa de MPS a pH 4, hidrolizada durante 150 min. Se dejan escurrir otros 10 min al aire. Pasado este tiempo, se ponen en una estufa durante 60 min a 110 °C. Las concentraciones en silano más adecuadas en la formación de estos recubrimientos en dos etapas, para su aplicación en uniones adhesivas, serán optimizadas tanto para la disolución de DS como para la de MPS.

Así, para determinar la influencia de la concentración de MPS sobre la promoción de la adhesión, se parte de una disolución con una concentración fija de DS (1% en vol.) y una relación etanol/agua (99/1) a pH 6, hidrolizada durante 24 horas, para asegurar la presencia de grupos SiOH en la disolución y se evalúa el efecto de distintas concentraciones de MPS (0.2, 0.5 y 1% en vol.). No se ha trabajado con concentraciones de MPS mayores, puesto que en el capítulo IV se ha visto que disminuye la resistencia. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.19. Las líneas horizontales corresponden a los valores medios de resistencia a cizalla con adherentes de acero electrozincado (línea negra) y adherentes de acero electrozincado con pasivado con Cr (VI) (línea gris).

Se observa como al aumentar la concentración de la disolución de MPS empleada, aumenta la resistencia. Se toma como porcentaje óptimo de MPS el de la disolución con un 1% en volumen, aunque en realidad tan sólo existen diferencias significativas entre las disoluciones al 0.2 y 1%. A continuación, se evalúa el efecto de distintos % de DS sobre la adhesión, para un porcentaje fijo de la disolución de MPS (1%). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.20, observándose valores de resistencia a cizalla superiores a los

obtenidos a partir de adherentes de acero electrozincado sin silanizar. El valor máximo de resistencia de la unión adhesiva se corresponde con el de la disolución con un porcentaje de DS del 0.5 %.

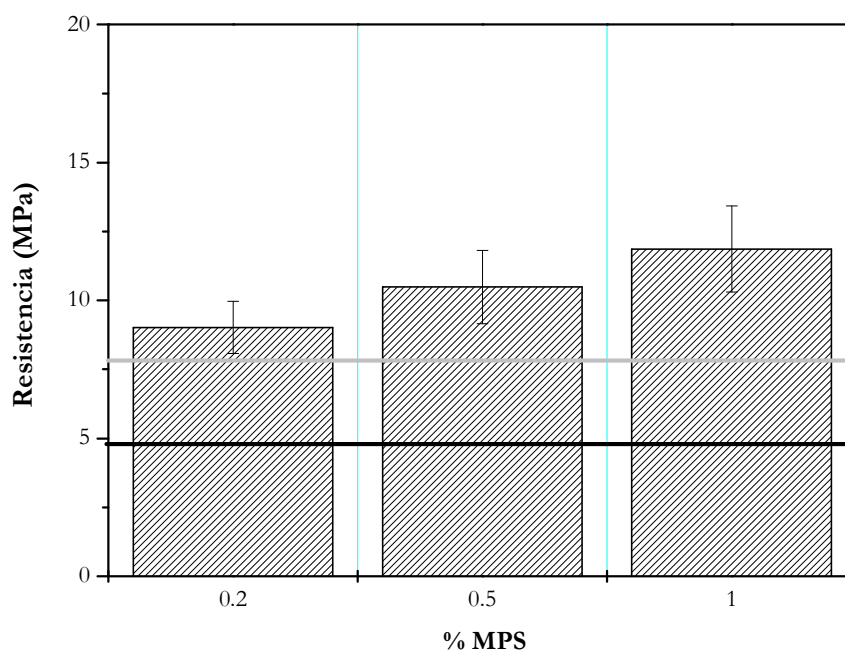


Figura 6.19. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas a solape simple sobre adherentes electrozincados recubiertos con la disolución DS al 1% en etanol/agua (99/1) a pH 6, seguido del tratamiento posterior con la disolución de MPS, para distintos porcentajes, mediante el proceso en dos etapas

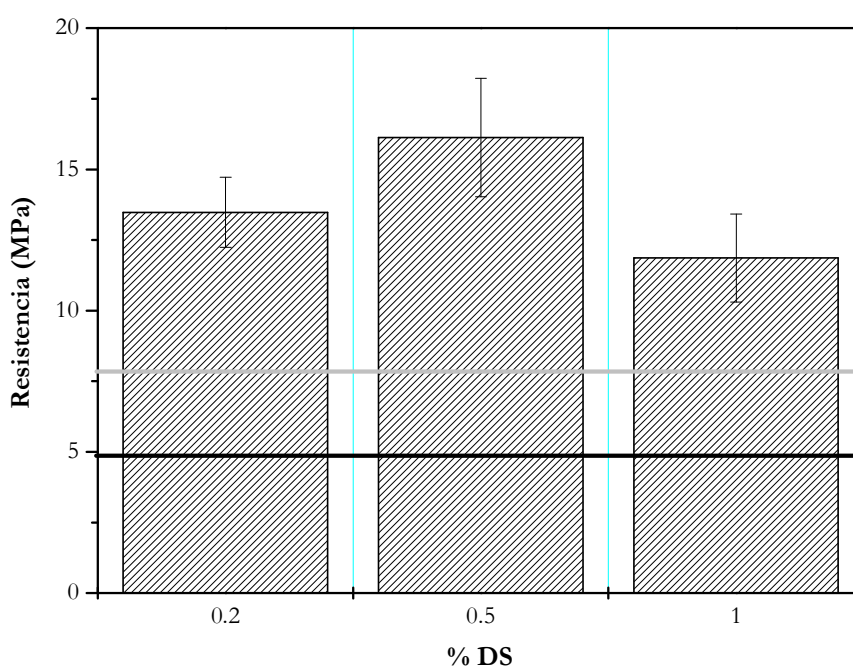


Figura 6.20. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas sobre adherentes electrozincados con recubrimientos preparados a partir de disoluciones con distintos porcentajes de DS en etanol/agua (99/1) a pH 6 y 24 horas de hidrólisis, seguido del tratamiento posterior con la disolución de MPS al 1%, mediante el proceso en dos etapas

Una vez fijados los porcentajes de cada uno de los silanos (0.5% DS y 1% MPS), se evalúa la resistencia de las uniones adhesivas con el tiempo de hidrólisis, para relaciones etanol/agua (99/1 y 20/80) y los valores de pH seleccionados (pH 6 y 4).

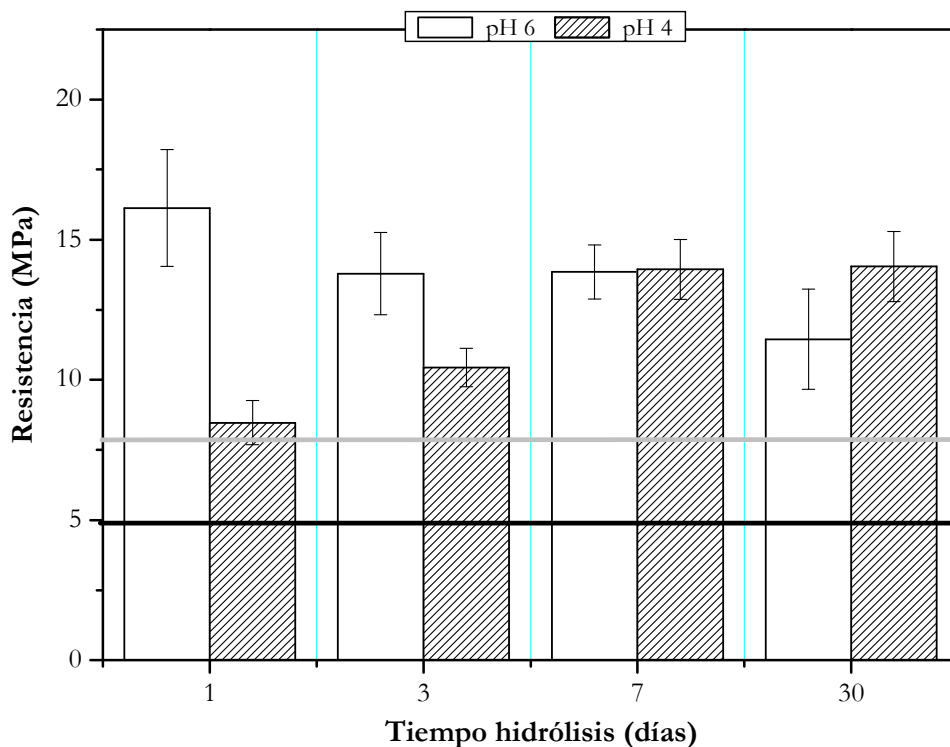


Figura 6.21. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas sobre adherentes electrozincados con recubrimientos preparados a partir de disolución DS al 0.5% en etanol/agua (99/1) a pH 6 y 4, seguido del tratamiento posterior con la disolución de MPS (al 1%) mediante el proceso en dos etapas

En la Figura 6.21 se representan los valores de resistencia a cizalla obtenidos a partir de la disolución de DS, para una relación etanol/agua (99/1) a pH 6 y 4. En la mayoría de los casos, los valores obtenidos son superiores a los observados para los recubrimientos electrozincados, con y sin pasivado con Cr (VI) (Figura 6.21, línea gris y negra respectivamente). Tal y como se puede observar para 1 día de hidrólisis de la disolución DS, la máxima resistencia se observa para los recubrimientos preparados a partir de la disolución a pH 6, siendo prácticamente el doble del valor obtenido a partir de la disolución a pH 4. A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, la resistencia observada en las uniones preparadas a partir de la disolución a pH 4 aumenta con el tiempo, mientras que en las uniones preparadas a partir de la disolución a pH 6 disminuye ligeramente. Esto se debe a que a pH 6, tal y como se ha visto en la Figura 6.2, para 1 día de hidrólisis se observa la banda correspondiente a las uniones silanol (SiOH), que ha dado lugar a una adecuada unión entre el adherente y la película de silano. Esta unión se ha fortalecido debido a la formación de

uniones siloxano, durante el curado de la película en la estufa, entre los grupos silanol del DS, no unidos a la superficie, y que condensan con otros grupos silanol presentes no solo en el silano DS sino también en el MPS. Estas uniones siloxano junto con las que se habían formado en la disolución han dado lugar a una película lo suficientemente fuerte como para proporcionar una adecuada adhesión.

A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, la resistencia de la unión adhesiva (a pH 6, Figura 6.21) disminuye ligeramente, aunque los valores obtenidos siguen siendo muy superiores a los observados con adherentes electrozincados con el pasivado con cromo (Figura 6.21, línea gris). Esta disminución puede deberse al aumento de especies condensadas en la disolución, lo que haría disminuir el número de posibles uniones (SiOZn) con el adherente. De tal forma que, aunque la cantidad de silano sobre la superficie aumentase, el entrecruzamiento dentro de la propia película y con el adherente no sería lo suficientemente fuerte como para mantener una buena respuesta a adhesión. Por el contrario, el efecto observado en los adherentes preparados a partir de las disoluciones a pH 4 es justo el inverso, es decir, a medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, se produce un aumento de la resistencia de las uniones adhesivas, aunque los valores obtenidos para 30 días de hidrólisis son iguales estadísticamente. Parece contradictorio que para bajos tiempos de hidrólisis la respuesta de las uniones adhesivas sea superior a pH 6 que a pH 4, puesto que a pH 4 es de esperar una velocidad de hidrólisis superior y por lo tanto, un mayor número de grupos silanol. Esto daría lugar a una unión más fuerte entre el silano y la superficie metálica, y en teoría, una mayor resistencia de la unión adhesiva. Una posible explicación a este comportamiento inesperado puede estar en la rotura de los puentes de disulfuro en presencia de zinc metálico, cuando está en contacto con una disolución ligeramente ácida²⁶⁻²⁸. De tal forma que a medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, el número de grupos silanol presentes en la disolución aumenta, dando lugar a una película con un mayor entrecruzamiento tras el período de curado en la estufa, por lo que la posible rotura de puentes disulfuro tiene un menor efecto sobre la resistencia de la unión.

En la Figura 6.22 se representan los valores de resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes electrozincados recubiertos con la disolución DS, para una relación etanol/agua (20/80) a pH 6 y 4. Al igual que en el caso anterior, los valores obtenidos son superiores a los observados para los recubrimientos electrozincados con y sin pasivado con Cr (VI), excepto para pH 6 y 30 días de hidrólisis (Figura 6.22, línea gris y negra respectivamente). A pH 6, para 1 día de hidrólisis, la resistencia de la unión adhesiva es inferior a la observada en uniones preparadas a partir de la disolución

con mayor contenido en etanol (99/1), mientras que, a pH 4, los resultados son prácticamente iguales en ambos casos para tiempos de hidrólisis de hasta 7 días. Para 30 días la resistencia es mucho mayor cuando la relación de etanol/agua es 20/80.

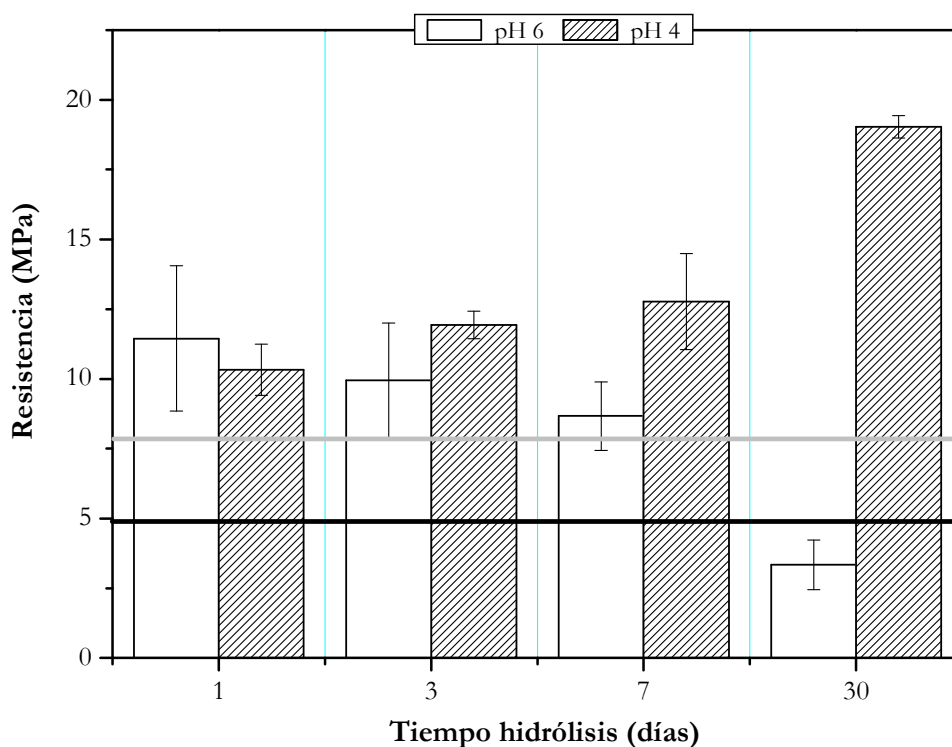


Figura 6.22. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas sobre adherentes electrozincados con recubrimientos preparados a partir de disolución DS al 0.5% en etanol/agua (20/80) a pH 6 y 4, seguido del tratamiento posterior con la disolución de MPS (al 1%) mediante el proceso en dos etapas

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos, no se puede concluir cuál de los recubrimientos es el que ofrece un mejor comportamiento en cuanto a adhesión, puesto que este comportamiento tiene una importante dependencia del pH y del tiempo de hidrólisis. Lo que sí se observa es una tendencia entre estas dos variables (pH y tiempo) que se cumple para los recubrimientos preparados a partir de las distintas relaciones estudiadas, siendo mucho más acusada en el caso de los recubrimientos preparados a partir de una relación etanol/agua (20/80). De tal forma que los valores de respuesta a cizalla obtenidos para las uniones preparadas a pH 6, disminuyen al aumentar el tiempo de hidrólisis, mientras los obtenidos a pH 4, aumentan. Por lo tanto, si se tienen en cuenta, tanto los resultados mecánicos ofrecidos por estas uniones para cada una de las condiciones estudiadas, como los factores medioambientales y económicos, el recubrimiento que puede considerarse como más óptimo es que se corresponde con una relación etanol/agua (20/80) a pH 4.

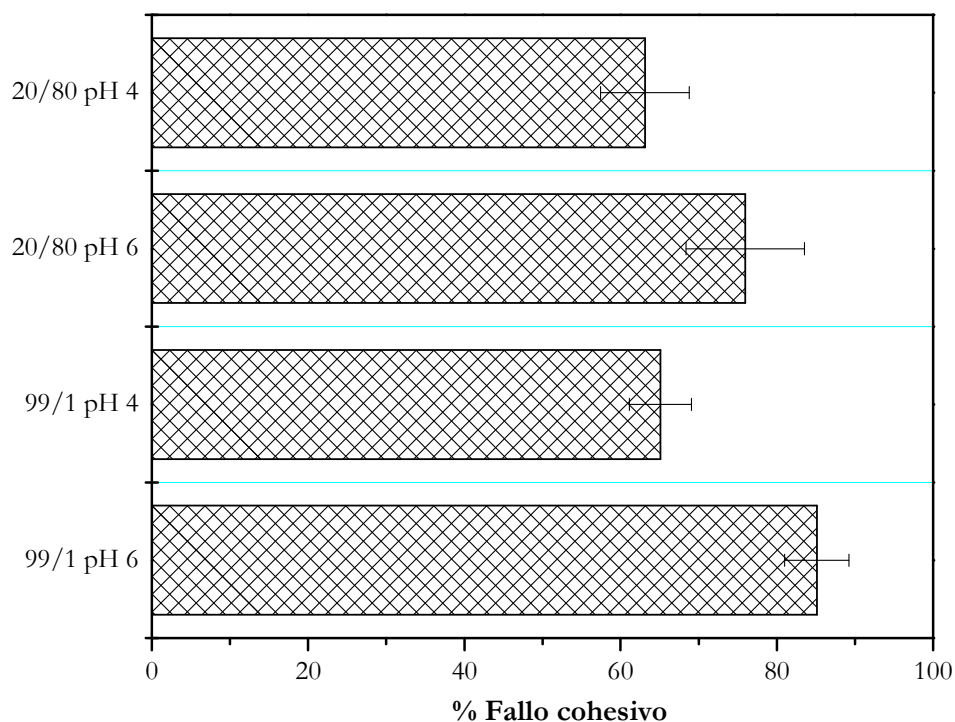


Figura 6.23. Porcentaje de fallo cohesivo en uniones a solape simple sobre los adherentes de acero electrozincado silanizados con las distintas disoluciones de DS

En las Figuras 6.23 y 6.24 se puede observar el porcentaje de fallo cohesivo y la superficie de adhesión de uniones adhesivas a solape simple ensayadas a cizalla por tracción, para los distintos recubrimientos estudiados. Si estos resultados (Figura 6.23) se comparan con los del resto de superficies pegadas, se observa como los valores obtenidos con estos últimos recubrimientos son muy superiores a los de superficies electrozincadas sin silanizar y similares a los obtenidos para las superficies pasivadas con cromo y silanizadas con MPS y TEOS (Figura 5.29).

En las imágenes correspondientes a las superficies de adhesión de uniones a solape simple ensayadas a cizalla por tracción (Figura 6.24), se observa una gran superficie del área de adhesión cubierta por adhesivo. Esta superficie es mayor en el caso de los recubrimientos preparados a partir de las disoluciones con mayor contenido en etanol y a pH 6.

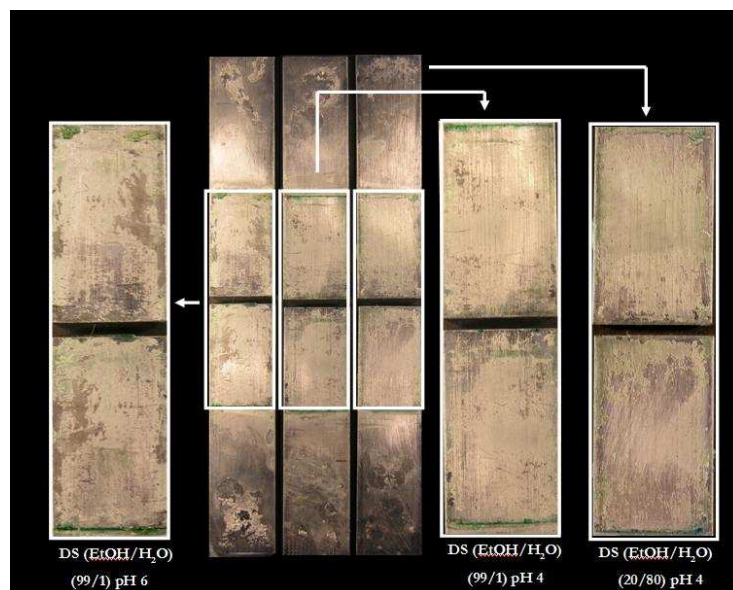


Figura 6.24. Imagen de la superficie de adhesión de uniones adhesivas ensayadas a cizalla por tracción sobre adherentes de acero electrozincados recubiertos con las disoluciones de DS mediante el proceso en dos etapas

Tal y como quedó constatado por los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos, estos recubrimientos actúan adecuadamente como promotores de la adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos sobre adherentes electrozincados, proporcionando superficies de rotura altamente cohesivas.

6.4. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DE UNIONES ADHESIVAS TRAS SU EXPOSICIÓN EN AMBIENTES CON ALTA HUMEDAD Y TEMPERATURA

A continuación, se va a evaluar la respuesta que ofrecen las uniones adhesivas preparadas a partir de los recubrimientos con DS y MPS, cuando estas son expuestas bajo condiciones de alta humedad y temperatura. Se ha decidido realizar estos ensayos para la disolución de DS al 0.5% y una relación etanol/agua 20/80 a pH 6 y 4 hidrolizada durante 24 h, por ser esta disolución más aceptable desde un punto de vista medioambiental, aunque a partir de los resultados obtenidos en el Apartado 6.3 es de esperar que las uniones adhesivas preparadas a partir de las disoluciones de DS con el contenido en etanol mayor, ofrezcan resultados superiores a los mostrados para estas otras disoluciones. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.25.

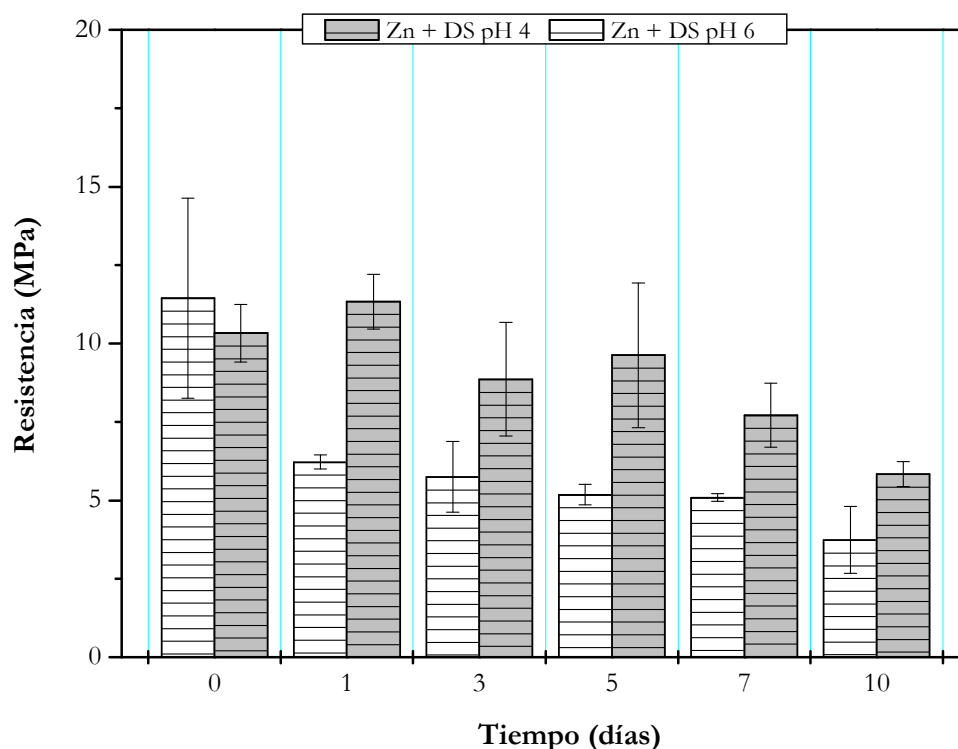


Figura 6.25. Resistencia a cizalla por tracción de uniones adhesivas preparadas con adherentes electrozincados recubiertos con la disolución de DS en etanol/agua (20/80) a pH 6 y 4 seguido del tratamiento posterior con la disolución de MPS mediante el proceso en dos etapas, tras ser expuestos en condiciones de alta T^a (50 °C) y humedad (95%) durante distintos días

Como ya se comentó en el apartado anterior, cuando las uniones no son expuestas a condiciones de alta temperatura y humedad (0 días), la resistencia a cizalla que ofrecen es significativamente superior a la obtenida en las uniones formadas con adherentes electrozincados con y sin pasivado con Cr (VI) (Figura 4.59). Sin embargo, tras ser expuestas en ambientes bajo estas condiciones, la resistencia a cizalla de las uniones disminuye con el tiempo de exposición. En el caso de las uniones preparadas a pH 4, los valores de resistencia a cizalla son similares a los obtenidos para las superficies con el pasivado con Cr (VI) (Figura 4.59) durante los cinco primeros días de exposición. A partir de ese momento, el valor medio de resistencia disminuye ligeramente con respecto a lo observado para estas mismas uniones en presencia de cromo, aunque los valores siguen siendo comparables.

En la Figura 6.26 se muestran las imágenes de la superficie de adhesión de uniones adhesivas a solape simple ensayadas a cizalla por tracción, una vez que han sido expuestas bajo estas condiciones de temperatura y humedad, tanto a partir de disoluciones de DS a pH 6 como a pH 4. En las imágenes ampliadas, se observa que las superficies de adhesión preparadas a partir de la disolución a pH 4, presentan un modo de fallo altamente cohesivo, mientras que en las preparadas a partir de la disolución a pH 6, el fallo a los 3 días de

exposición es adhesivo. Esto coincide con los bajos valores de resistencia observados para los recubrimientos a pH 6 (Figura 6.25). En el caso de las uniones preparadas a pH 4, son necesarios tiempos de exposición superiores a 5 días para que la resistencia de las uniones comience a disminuir, no llegando a verse la sombra que se observaba en los recubrimientos con MPS, que se extiende desde los bordes de la unión adhesiva y avanza hacia el interior de la misma, y que puede estar indicando la posibilidad de acceso de agua a través de la película de silano.

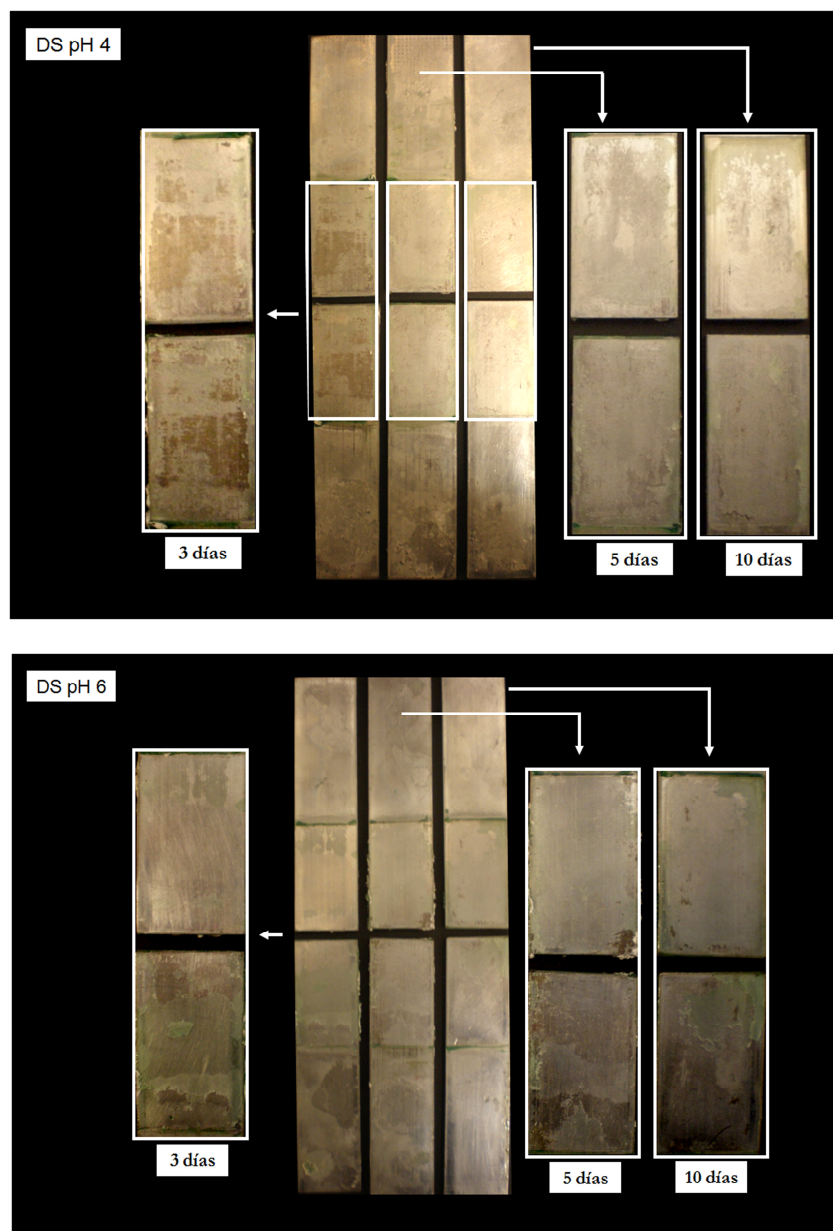


Figura 6.26. Imagen de la superficie de adhesión de uniones adhesivas ensayadas a cizalla por tracción sobre adherentes de acero electrozincados recubiertos con la disolución de DS (20/80) a pH 4 (imagen superior) y pH 6 (imagen inferior) mediante el proceso en dos etapas, tras su exposición en ambientes a 50 °C y 95% HR durante distintos tiempos (3, 5 y 10 días)

En la Figura 6.27 se muestra la micrografía correspondiente a una superficie de acero electrozincado silanizada con las disoluciones de DS + MPS tras su exposición en ambientes a 50 °C y 95 % de humedad durante 10 días. Al igual que en los casos anteriores, no se observan óxidos de zinc sobre la superficie, por lo que el fallo de las uniones adhesivas se produce porque el agua afecta a las uniones SiOSi^{29-31} , sin llegar a afectar a las uniones SiOZn . El mayor grado de entrecruzamiento de la película de silano formada hace que el fallo de la unión adhesiva ocurra a tiempos mayores a los observados para los recubrimientos de MPS y TEOS.

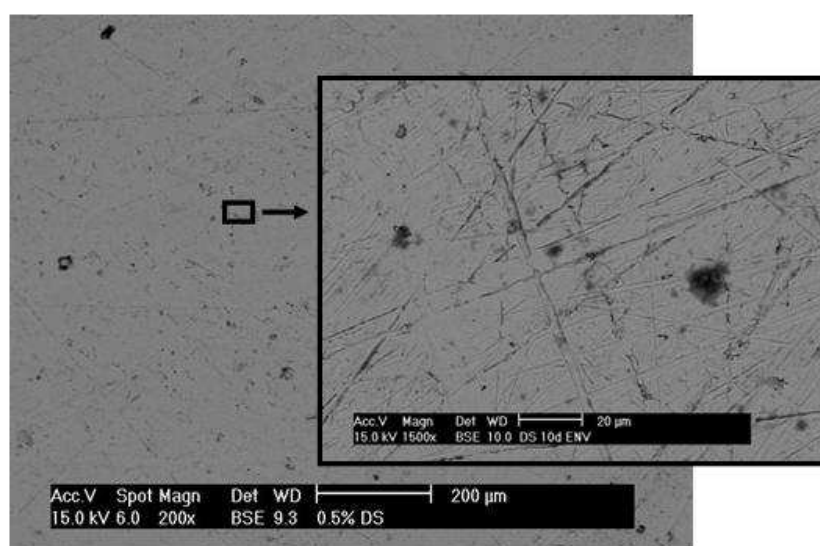


Figura 6.27. Micrografía electrónica de barrido de una superficie de acero electrozincado con recubrimiento DS mediante el proceso en dos etapas, tras su exposición bajo ambientes con alta temperatura (50 °C) y humedad (95%) durante 10 días

Por lo tanto, para los recubrimientos preparados a partir de estas disoluciones, se puede concluir que la respuesta a adhesión que ofrecen, tras su exposición en condiciones adversas, es muy superior a la observada para los recubrimientos electrozincados sin cromo, y comparable a la obtenida por los recubrimientos con un pasivado con Cr (VI) (Figura 4.59). El mayor grado de entrecruzamiento que ofrecen estos recubrimientos, así como el mayor carácter hidrófóbico que aporta el empleo del recubrimiento con DS, minimiza la posibilidad de fallo de la película de silano por hidrólisis de las uniones SiOSi y, por lo tanto, de la unión adhesiva.

6.5. CONCLUSIONES

- Las mayores velocidades de hidrólisis se observan para altos contenidos en etanol de la disolución de silano DS etanol/agua (99/1) a pH 6. Aumentos del contenido en agua dan lugar a una importante disminución de la velocidad de hidrólisis.

-El análisis superficial mediante infrarrojo confirma la presencia de la película de DS y DS + MPS sobre la superficie. Aumentos en el tiempo de hidrólisis de la disolución DS (99/1) dan lugar a películas con un mayor entrecruzamiento. En las películas formadas a partir de la disolución DS a pH 4, las bandas de condensación se observan desde las 24 h, mientras que a pH 6 son necesarios tiempos mayores.

- Los recubrimientos formados a partir de la disolución DS son más homogéneos que los formados para los recubrimientos con MPS y TEOS 2 en disolución acuosa, incluso cuando se lleva a cabo el proceso en dos etapas.

- El estudio del comportamiento frente a corrosión acuosa de las superficies silanizadas con DS y DS + MPS revela que, para un mismo tiempo de hidrólisis o almacenamiento de la disolución DS, la presencia conjunta de ambos silanos hace disminuir la i_{corr} con respecto a las superficies sólo con DS. Esta misma tendencia se observa al aumentar el tiempo de hidrólisis de la disolución del silano bis-sulfuro.

- El empleo de adherentes con recubrimientos preparados mediante el proceso en dos etapas (DS+MPS), a partir de disoluciones de DS (99/1), ofrece una buena respuesta como promotores de la adhesión con adhesivos anaeróbicos, mostrando resultados superiores a los obtenidos sobre adherentes de acero electrozincado con y sin pasivado con cromo. Esto mismo, también se comprueba a partir de disoluciones de DS con menor contenido en etanol (20/80) y por lo tanto, medioambientalmente más aceptables.

- Aumentos del tiempo de hidrólisis de la disolución de DS a pH 6 hacen disminuir la resistencia a cizalla de las uniones adhesivas, mientras que a partir de disoluciones a pH 4, la tendencia es a aumentar la resistencia con el tiempo, independientemente del contenido en etanol de la disolución de DS (99/1 ó 20/80).

- El empleo de estos recubrimientos silano (DS + MPS) da lugar a superficies de rotura altamente cohesivas.

- La exposición de estas uniones adhesivas bajo condiciones de alta temperatura y humedad ofrece mejores resultados para los recubrimientos preparados a partir de la disolución de DS a pH 4, comparables a los proporcionados por uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes electrozincados con Cr (VI) durante los 10 días de exposición.

6.6. REFERENCIAS

- ¹ V. Subramanian, W.J. van Ooij. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes. *Corrosion* **54** (1998) 204-215
- ² D. Zhu, W.J. van Ooij. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinylacetoxysilane. *Progress in Organic Coatings* **49** (2004) 42-53
- ³ G. Pan, D.W. Schaefer, W.J. van Ooij, M.S. Kent, J. Majewski, H. Yim. Morphology and water resistance of mixed silane films of bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Thin Solid Films* **515** (2006) 2771-2780
- ⁴ D. Zhu, W.J. van Ooij. Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 1. corrosion of AA 2024-T3. *Corrosion Science* **45** (2003) 2163-2175
- ⁵ D. Zhu, W.J. van Ooij. Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2. mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science* **45** (2003) 2177-2197
- ⁶ Z. Pu, W.J. van Ooij, .E. Mark. Hydrolysis kinetics and stability of bis(triethoxysilyl)ethane in water-athanol solution by FTIR spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology* **11** (1997) 29-47
- ⁷ D. Zhu, W.J. van Ooij. Enhanced corrosion resistance of AA2024-T3 and hot-dip galvanizad steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Electrochimica Acta* **49** (2004) 1113-1125
- ⁸ P. Puomi, H. Fagerholm. Characterization of hot-dip galvanizad (HDG) steel treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane and γ -aminopropyltriethoxylilane. *Journal of Adhesion Science and Technology* **15** (2001) 869
- ⁹ V. Subramanian, W.J. van Ooij. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes. *Corrosion* **54** (1998) 205-215
- ¹⁰ W.J. van Ooij, D. Zhu. Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide on Al 2024-T3 substrates. *Corrosion* **57** (2001) 413-427

- ¹¹ D. Zhu, W.J. van Ooij. Structural characterization of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by Fourier transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology* **16** (2002) 1235-1260
- ¹² P. Puomi, H.M. Fagerholm. Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with γ -UPS, VS and tetrasulfide. *Journal of Adhesion Science and Technology* **15** (2001) 509-533
- ¹³ L.J. Bellamy. The infra-red spectra of complex molecules. Methuen & Co. Inc. London (1954)
- ¹⁴ D.R. Anderson. Infra-red, Raman and Ultraviolet spectroscopy. A.L. Smith (Ed). Wiley Interscience. New York (1974)
- ¹⁵ D. Zhu. Corrosion protection of metals by silane surface treatment. PhD Thesis. University of Cincinnati (2002)
- ¹⁶ P.J. Launer. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. Laboratory for Materials, Inc. Burnt Hills. New York. Reprinted from *Silicone compounds Register and review*. B. Arkles (Ed). Petrarch Systems (1987)
- ¹⁷ T. Gunji, Y. Makabe, N. Takamura, Y. Abe. Preparation and characterization of organic-inorganic hybrids and coating films from 3-methacryloxypropylpolysilsesquioxane. *Applied Organometallic Chemistry* **15** (2001) 683-692
- ¹⁸ C.J. Mitchell, G.R. Yang, J.J. Senkevich. Adhesion aspects of poly(p-xylylene) to SiO₂ surfaces using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane as an adhesion promoter. *Journal of Adhesion Science and Technology* **20** (2006) 1637-1647
- ¹⁹ D. Zhu, W.J. Van Ooij. Structural characterization of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology* **16** (2002) 1235-60
- ²⁰ K.M. Davis, M. Tomozawa. Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity. *Journal of Non-Crystalline Solids* **185** (1995) 203-220
- ²¹ K.M. Davis, M. Tomozawa. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **201** (1996) 177-198

- ²² P. Wang, S. Ding, W. Zhang, J. Wang. Effects of O₂ plasma treatment on the chemical and electric properties of low-k SiOF films. *Journal of Materials Science and Technology* **17** (2001) 643-645
- ²³ A. Benmessaoud. Caracterización de subóxidos de silicio obtenidos por la técnica PECVD. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona (2001)
- ²⁴ A.L. Smith. Infra-red spectra-structure correlation for organosilicon compounds. *Spectrochimica Acta* **16** (1960) 87-105
- ²⁵ W.J. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J.A. Lamar, M. Stacy. Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. *Silicon Chemistry* **3** (2002) 11-30
- ²⁶ E.E. Reid. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur III. Chemical Publishing Co. New York (1960) 362-462
- ²⁷ J.L. Wardell. The Chemistry of the Thiol Group, Part I. S. Patai (Ed). Wiley. New York (1974) 163-269
- ²⁸ M. Erlandsson, M. Hållbrink. Metallic zinc reduction of disulfide bonds between cysteine residues in peptides and proteins. *International Journal of Peptide Research and Therapeutics* **11** (2005) 261-265
- ²⁹ D. Olmos, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Baselga. Hydrolytic damage study of the silane coupling region in coated silica microfibres: pH and coating type effects. *Journal of Materials Processing Technology* **143-144** (2003) 82-86
- ³⁰ D. Olmos, R. López-Morón, J. González-Benito. The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface. *Composites Science and Technology* **66** (2006) 2758-2768

Capítulo VII

APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SILANO A UNIONES TORNILLO- TUERCA

Capítulo VII:

APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SILANO A UNIONES TORNILLO-TUERCA

En vista de los resultados obtenidos tras los ensayos mecánicos en uniones adhesivas a solape simple, en este capítulo se aplican los recubrimientos silano optimizados a uniones adhesivas tornillo-tuerca. Además, se pretende comprobar si estos recubrimientos ofrecen resultados adecuados no solo para el Loctite 638 sino también para otro anaeróbico, el fijador Loctite 243. También se evalúa el comportamiento en la cámara de niebla salina (CNS) de distintos tornillos silanizados.

En la Figura 7.1 se muestran, a modo de ejemplo, las micrografías electrónicas correspondientes a tornillos silanizados con las siguientes disoluciones de silano seleccionadas como más óptimas:

- MPS: Disolución acuosa (a pH 4) de MPS al 1 % y 150 min de hidrólisis
- TEOS 2: Disolución acuosa de TEOS 2 hidrolizada durante 10 min tras adicionar TEOS
- DS pH 4: Disolución de DS al 0.5% en etanol/agua (20/80) a pH 4 hidrolizada durante 24 h, seguido de la silanización con la primera disolución (MPS) mediante el proceso en dos etapas.
- DS pH 6: Disolución de DS al 0.5% en etanol/agua (20/80) a pH 6 hidrolizada durante 24 h, seguido de la silanización con la primera disolución (MPS) mediante el proceso en dos etapas.

El análisis mediante EDS revela grandes diferencias en cuanto a la cantidad de silano presente en los valles formados entre dientes y en las crestas de esos dientes. Igual que se había observado en el análisis de las pletinas, la distribución de silano no es homogénea. Las diferencias en cantidad de silano entre unas zonas y otras para los tres recubrimientos son bastantes importantes, variando desde unas pocas unidades en el caso de las crestas, hasta varias decenas en el caso de los valles.

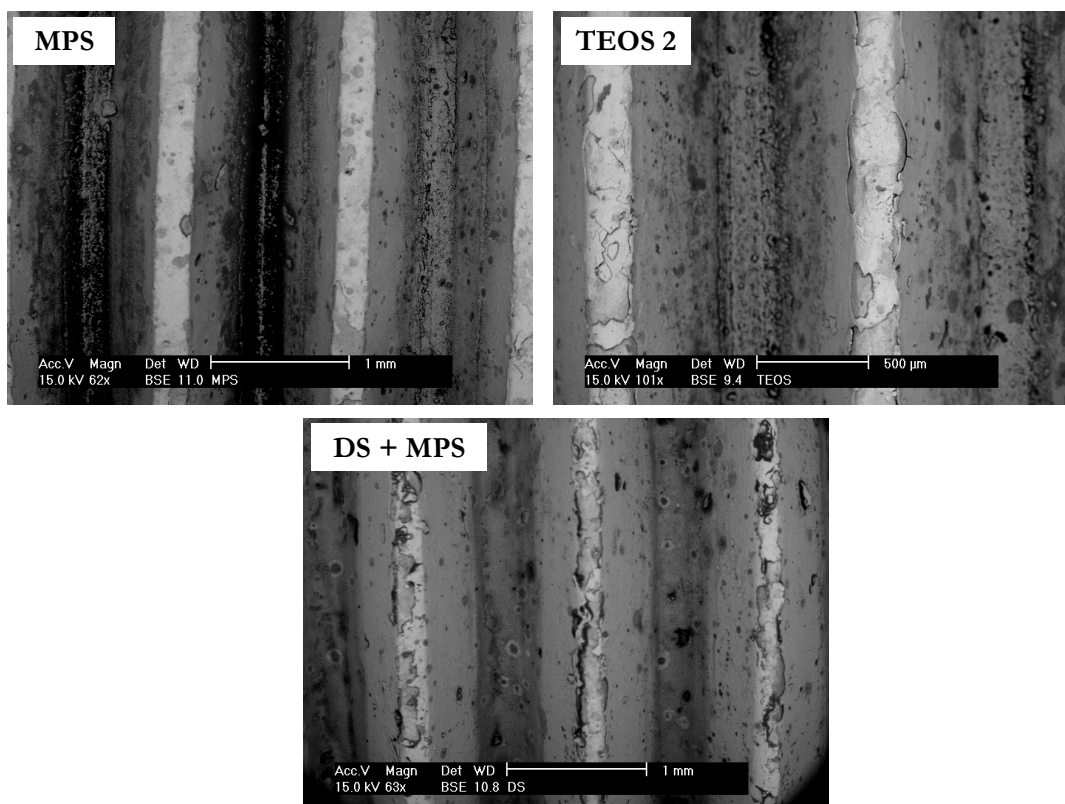


Figura 7.1. Micrografías electrónicas de barrido de tornillos de acero electrozincado con los recubrimientos optimizados (MPS, TEOS 2 y DS pH 4)

En la Tabla 7.1 se presentan los valores del par de torsión obtenidos a partir de uniones tornillo-tuerca de acero electrozincado sin silanizar y silanizados con los recubrimientos anteriormente mencionados.

Tabla 7.1. Resultados del ensayo de torsión (Nm) en uniones tornillo-tuerca con distintos recubrimientos superficiales, para los adhesivos anaeróbicos Loctite 638 (L 638) y Loctite 243 (L 243)

Superficie de tornillos y tuercas	L 638 (Nm)	L 243 (Nm)
Acero electrozincado	14 ± 2	3.5 ± 0.2
Acero electrozincado + MPS	21 ± 2	4.1 ± 0.3
Acero electrozincado + TEOS 2	20 ± 2	5.9 ± 0.4
Acero electrozincado + DS pH 4	21 ± 1	6.7 ± 0.3
Acero electrozincado + DS pH 6	21 ± 1	6.4 ± 0.3

La presencia de estos recubrimientos sobre la superficie, da lugar a un aumento en el par de torsión, que varía entre un 38-47 % para el Loctite 638 y de un 18-92% para el Loctite 243. A partir de estos resultados se puede concluir que el empleo de recubrimientos silano

mejora la respuesta a adhesión con respecto a los resultados obtenidos en superficies sin silanizar. El análisis por microscopía permite confirmar el buen comportamiento a adhesión de estas películas cuando se preparan uniones adhesivas pegadas con los adhesivos anaeróbicos.

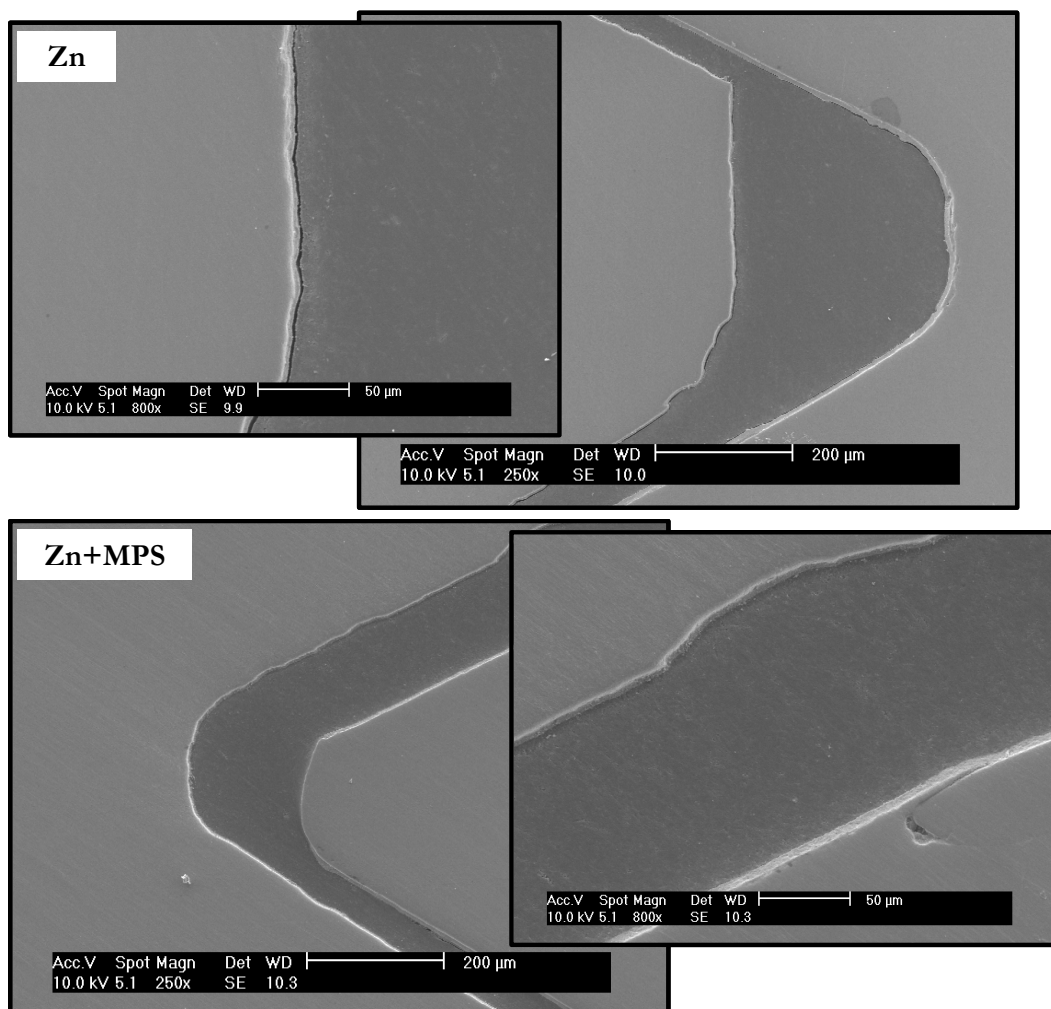


Figura 7.2. Micrografías electrónicas de barrido de las secciones longitudinales de dos uniones adhesivas tornillo-tuerca de acero electrozincado sin recubrimiento silano (Zn) y con recubrimiento con MPS (Zn+MPS)

En la Figura 7.2 se muestran, a modo de ejemplo, las micrografías electrónicas correspondientes a las secciones longitudinales de dos uniones adhesivas tornillo-tuerca de acero electrozincado con y sin recubrimiento de MPS, antes de ser ensayadas a torsión. En el caso de la unión preparada a partir de adherentes sin silanizar (Figura 7.2 superior) se observa como no existe una completa unión entre el recubrimiento electrozincado y el adhesivo, observándose zonas donde el adhesivo está ligeramente separado de la superficie. Esto se ve con más detalle en la micrografía a 800 aumentos (Figura 7.2 superior izquierda). En el caso

de la unión preparada a partir de los recubrimientos con MPS (Figura 7.2 inferior) la unión entre la superficie y el adhesivo es completa, lo que justifica los buenos resultados en cuanto a adhesión obtenidos en presencia de los recubrimientos silano.

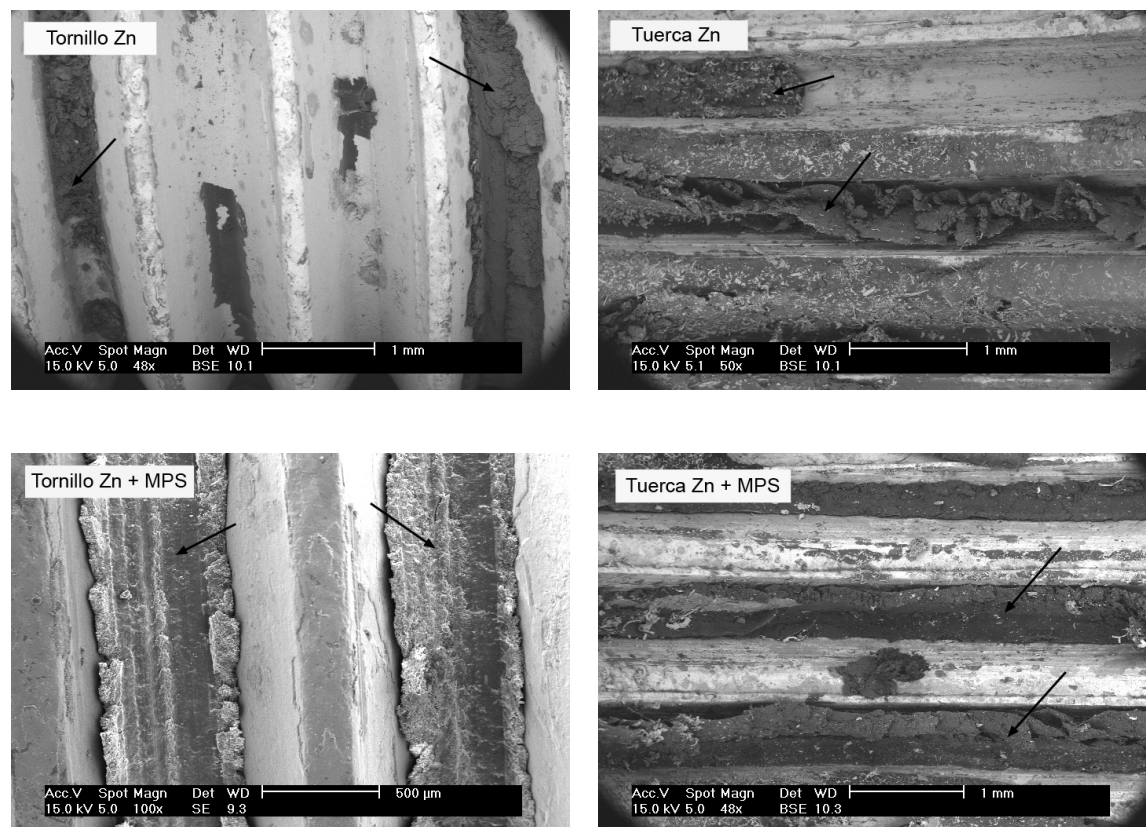


Figura 7.3. Micrografías electrónicas de barrido del modo de fallo de superficies de tornillos y tuercas de acero electrozincado sin silanizar (Tornillo Zn y Tuerca Zn) y con recubrimiento MPS (Tornillo Zn+MPS y Tuerca Zn+MPS) pegados con el Loctite 638 y ensayados a torsión posteriormente

En la Figura 7.3 se muestran los resultados obtenidos tras ensayar estas uniones adhesivas a torsión. Las micrografías superiores corresponden al tornillo y la tuerca sin silanizar, pegados con el Loctite 638 y ensayados posteriormente. Se han señalado con flechas las zonas donde aún está presente el adhesivo. Así, se observa como el adhesivo sólo se encuentra entre los filetes, bien de la tuerca o bien del tornillo. En las micrografías correspondientes a la tuerca y el tornillo silanizados con MPS (Figura 7.3 inferiores), el adhesivo está presente tanto entre los dientes de la tuerca como entre los del tornillo. Al igual que se observó para el caso de las uniones a solape simple, el fallo de la unión con adherentes sin silanizar es un fallo prácticamente adhesivo, mientras que el empleo de recubrimientos silano sobre los adherentes tornillo y tuerca da lugar a uniones adhesivas con un fallo cohesivo.

Una vez confirmada la mejora en cuanto al comportamiento a adhesión obtenido como consecuencia del empleo de recubrimientos silano, se pretende evaluar si también se produce para los ensayos en la cámara de niebla salina. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Resultados del ensayo en CNS de tornillos sin silanizar (Zn) y con recubrimiento silano (MPS, TEOS, DS pH 4 y DS pH 6) hasta la aparición de la corrosión blanca (CB) y roja (CR)

Horas CNS	Zn	MPS	TEOS 2	DS pH 4	DS pH 6
1	-	-	-	-	-
3	CB	-	-	-	-
5	CB	-	-	-	-
8	CB	-	-	-	-
24	CR	CB	CB	-	-
48	CR	CB	CB	CB	CB
96	CR	CR	CR	CB	CB
168	CR	CR	CR	CR	CR

El empleo de recubrimientos silano retarda la aparición de la corrosión blanca y de la corrosión roja con respecto a la superficie sin silanizar. Así, se observa como sobre los tornillos sin silanizar la corrosión blanca aparece durante las primeras horas de exposición, mientras que son necesarias 24 y 48 h para observar los primeros indicios de aparición de corrosión blanca sobre tornillos silanizados con MPS y TEOS 2, y con DS respectivamente. Para 24 h ya se observa la aparición de corrosión roja en el caso de los tornillos sin silanizar (Zn), mientras que en los tornillos silanizados se observa a las 96 h. En la Figura 7.4 se muestran las fotografías realizadas a las 6, 48 y 168 h de permanencia de los tornillos en la CNS, para cada uno de los recubrimientos ya mencionados y para un tornillo sin silanizar que se toma como blanco (no ha sido expuesto en la CNS).

Si se comparan estos resultados con la información encontrada en la bibliografía para tornillos electrozincados con un pasivado con Cr (III)^a (Capítulo II, Tabla 2.4) se observa como los recubrimientos silanizados desarrollados sobre acero electrozincado (Tabla 7.2) cumplen los requisitos aportados por algunos de los recubrimientos con el pasivado con cromo.

^a F.W. Eppensteiner, M.R. Jenkins. *Chromate conversion coatings. Surface Treatments* **105** (10) (2007) 413-424.

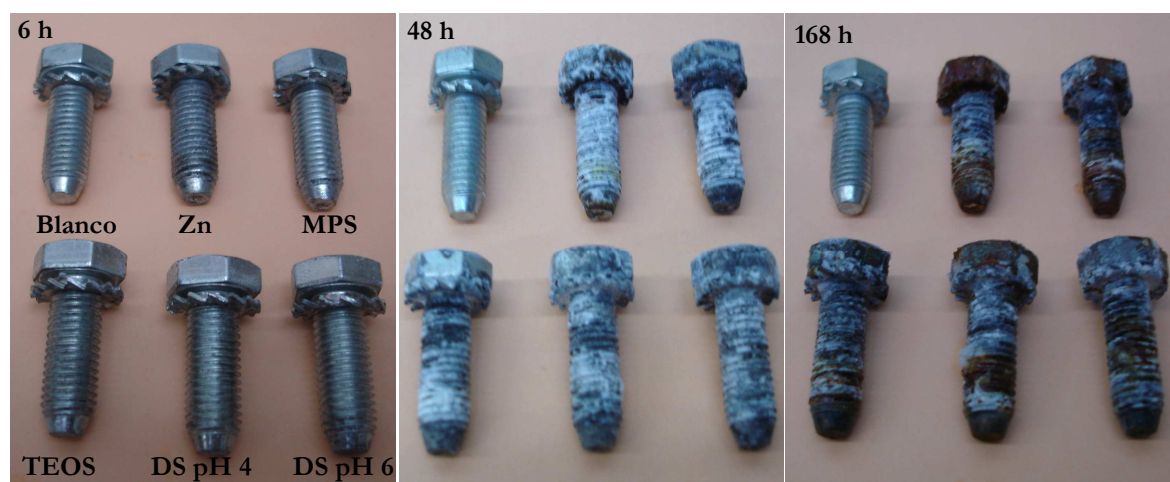


Figura 7.4. Fotografía de los tornillos silanizados con distintos recubrimientos silano tras su exposición durante 6, 48 y 168 h en la CNS

7.1. CONCLUSIONES

- El empleo de recubrimientos silano, sobre uniones tornillo-tuerca de acero electrozincado, ofrece una buena respuesta como promotores de la adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos, proporcionando resultados superiores a los observados para estas mismas uniones sin silanizar, independientemente del adhesivo anaeróbico utilizado.

- El empleo de recubrimientos silano proporciona superficies de rotura altamente cohesivas, observándose el adhesivo tanto entre los dientes del tornillo como en los de la tuerca, a diferencia de lo observado para estas misma uniones sin silanizar.

- El análisis metalográfico de uniones tornillo-tuerca, previo a ser ensayadas, muestra una mayor unión entre el adherente y el adhesivo en aquellos casos en los que estas superficies se han silanizado.

- La presencia de recubrimientos silano retarda la aparición tanto de corrosión blanca como de corrosión roja sobre tornillos, proporcionando resultados comparables a los exigidos industrialmente en determinados recubrimientos electrozincados donde está presente el Cr (III).

Capítulo VIII

CONCLUSIONES GENERALES

Capítulo VIII: CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido la puesta a punto de un proceso que permita la utilización de adhesivos anaeróbicos sobre superficies poco activas (en este caso de zinc) una vez que se ha eliminado el empleo de recubrimientos con Cr (VI) en la industria.

En cada capítulo, a la vista de los resultados obtenidos, se han indicado las conclusiones parciales a las que se ha llegado. Como resumen de todas ellas podemos decir que:

a) Sobre las técnicas de análisis empleadas:

La espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) permite establecer de forma rápida y sencilla, una aproximación de los tiempos de hidrólisis necesarios para que comience a producirse la hidrólisis de los grupos alcoxi en disoluciones muy diluidas de silano.

La Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H RMN) permite llevar a cabo un estudio mucho más detallado de los procesos de hidrólisis, observando los distintos intermedios formados y determinando los tiempos a los cuales la disolución está completamente hidrolizada.

A partir del análisis superficial mediante espectroscopía infrarroja (FTIR-RA) es posible confirmar la presencia de la película de silano sobre la superficie metálica, observando el efecto que tiene el tiempo de hidrólisis o almacenamiento de la disolución sobre la película formada.

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) revela la formación de recubrimientos silano, en forma de películas delgadas, a lo largo de toda la superficie y la formación de acumulaciones de silano sobre los defectos superficiales, relacionando la menor tendencia a formar acumulaciones con la presencia de etanol en la disolución de silano.

A partir de las medidas de ángulo de contacto es posible evaluar el efecto de la presencia de la película de silano sobre la superficie electrozincada por aumento de la energía superficial total, debido a un importante aumento de la componente dispersiva y a una ligera

disminución de la componente polar, con respecto a lo observado para la misma superficie sin silanizar.

b) Sobre las disoluciones de silano:

El tiempo necesario para observar la completa desaparición de los grupos alcoxi depende, sobre todo, del pH de la disolución de trabajo, aunque también está relacionado con el tipo de silano y la presencia o no de etanol en la misma. La conveniencia de emplear etanol depende en gran medida del carácter hidrofóbico del silano a hidrolizar. La proporción en la que este disolvente se adiciona condiciona las velocidades de hidrólisis de la disolución.

Aumentos en el tiempo de hidrólisis o almacenamiento de la disolución a partir de la cual se forma el recubrimiento, dan lugar a disoluciones más entrecruzadas, con un mayor grado de condensación.

La disminución de la temperatura de almacenamiento de la disolución de silano aumenta la estabilidad de esta a lo largo del tiempo. Esto permite utilizar las disoluciones durante períodos de tiempo más largos, favoreciendo su aplicación industrial.

c) Sobre la resistencia de las uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes silanizados con disoluciones acuosas:

El empleo de recubrimientos preparados a partir de disoluciones acuosas a pH 4 proporciona una adecuada respuesta a adhesión para el empleo de adhesivos anaeróbicos, muy superior a la ofrecida por los recubrimientos de acero electrozincado con y sin pasivado con cromo. Esto mismo no se observa para los recubrimientos preparados a partir de disoluciones a pH 6, por lo que el pH es un factor determinante cuando lo que se pretende es promover la adhesión. Igual de determinante es la adición de etanol a las disoluciones acuosas a pH 4, cuya presencia repercute negativamente en la respuesta mecánica de estas uniones.

Las uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes silanizados con la disolución acuosa de MPS a pH 4, hidrolizada durante 150 min, no ofrecen una buena respuesta a adhesión tras su exposición en ambientes agresivos (50 °C y 95% HR).

Las uniones adhesivas preparadas desde recubrimientos formados con la disolución TEOS 2 muestran un comportamiento a adhesión similar e incluso superior, en algunos casos, al observado a partir de MPS. Esto mismo se observa también tras la exposición de

estas uniones en ambientes agresivos, obteniendo resultados comparables a los observados para superficies con Cr (VI) durante los 3 primeros días de exposición.

La exposición, bajo condiciones de alta temperatura y humedad, de uniones adhesivas preparadas a partir de adherentes silanizados mediante el proceso en dos etapas, con la disolución de DS más aceptable medioambientalmente, es decir, la disolución de DS al 0.5% en etanol/agua (20/80) a pH 4, ofrece resultados comparables a los proporcionados por uniones con adherentes electrozincados con Cr (VI) durante los 10 días de exposición.

Capítulo IX

LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

Capítulo IX: LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

La realización de esta Tesis Doctoral ha permitido desarrollar uniones adhesivas anaeróbicas a partir de superficies inactivas, como los zincados, por medio del empleo de agentes de acoplamiento silano, proporcionando resultados comparables a los obtenidos sobre superficies con Cr (VI). Esto abre una vía para la utilización de recubrimientos aceptables para el medio ambiente, llegando a un correcto equilibrio entre respuesta a corrosión y promoción de la adhesión.

A continuación se proponen una serie de líneas de investigación necesarias para continuar avanzando en el desarrollo de este tipo de recubrimientos:

- Estudiar como influyen distintos acabados superficiales de los adherentes electrozincados a las características de los recubrimientos silano obtenidos, así como a la respuesta mecánica de las uniones adhesivas.
- Estudiar el efecto de aplicar otros procedimientos de silanización a los adherentes electrozincados como pueden ser la electrodeposición, spray, plasma, etc a partir de las distintas disoluciones optimizadas en esta Tesis.
- Aplicar estos recubrimientos sobre otras superficies inactivas, para la formación de uniones adhesivas anaeróbicas, como pueden ser los aceros inoxidables o las aleaciones base aluminio.

